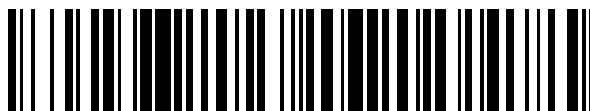


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 122**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/EP2011/073348**
87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084906**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11802920 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2655575**

54 Título: **Composición de aditivo de combustible a base de una dispersión de partículas de hierro y de un detergente**

30 Prioridad:

22.12.2010 FR 1061065

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2018

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (50.0%)
40, rue de la Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR y
THE LUBRIZOL CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**D'ALENCON, LAURIANE;
LALLEMAND, MICHAEL;
HARLE, VIRGINIE;
MORETON, DAVID J.;
MACDUFF, MALCOLM G.J. y
PUDLARZ, MAGALI**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 675 122 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de aditivo de combustible a base de una dispersión de partículas de hierro y de un detergente

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a la asociación de una dispersión orgánica de partículas de hierro y de un detergente dentro de una composición concretamente útil como aditivo combustible para motores de combustión interna.
- [0002]** Durante la combustión de combustible, concretamente de gasóleo, en un motor, los productos carbonados tienen tendencia a formar partículas carbonadas, que se designarán en lo sucesivo en la descripción con la expresión "hollines", que se consideran perjudiciales para el medio ambiente y para la salud. Hace tiempo que se buscan técnicas que reduzcan la emisión de estos hollines.
- 10 **[0003]** Una solución satisfactoria consiste en introducir en la línea de escape un filtro de partículas (o FDP en lo sucesivo en el texto) que bloqueará los hollines en sus canales para dejar escapar un gas libre de hollines. Cuando se alcanza cierta cantidad de hollines acumulados en el FDP, los hollines se queman para liberar los canales del FDP. Esta etapa de regeneración del FDP se realiza habitualmente a temperaturas superiores a la temperatura del gas durante un funcionamiento normal del motor, quemándose los hollines normalmente en aire a temperaturas superiores a 650 °C.
- 15 **[0004]** Con el fin de ayudar a la regeneración del FDP, se emplea generalmente un catalizador que tiene como objetivo facilitar la oxidación de los hollines directa o indirectamente. Se entiende por facilitar la oxidación de los hollines el hecho de permitir su oxidación a más baja temperatura, de forma que esta temperatura se alcance más frecuentemente durante un funcionamiento normal del motor. Una parte de los hollines puede quemarse de este modo de forma continua durante el funcionamiento del motor.
- 20 **[0005]** El catalizador también permite reducir la temperatura requerida para regenerar el FDP, de modo que la temperatura de regeneración sea menor que la temperatura de combustión de los hollines sin la presencia de dicho catalizador. El catalizador también permite acelerar la velocidad de oxidación de los hollines, lo que permite reducir el tiempo necesario para la regeneración del FDP.
- 25 **[0006]** La utilización de un aditivo de ácido a la regeneración del FDP, vectorizado por el combustible que alimenta el motor o también *Fuel Borne Catalyst* (FBC), ha demostrado responder a numerosos criterios, ya que permite regenerar el FDP más rápidamente y a más baja temperatura que la tecnología competidora llamada *Catalysed Soot Filter* (CSF, estando el catalizador inmovilizado en el FDP), lo que contribuye a reducir el consumo de combustible para la regeneración del FDP (y reducir de este modo las emisiones de CO₂).
- [0007]** Las nuevas tecnologías de motores, como los motores diésel con sistemas *common-rail* e inyección directa a alta presión de combustible, son eficientes, pero, sin embargo, sensibles a la calidad del combustible. Se sabe concretamente que pueden formarse depósitos, concretamente en los inyectores de los motores diésel durante su funcionamiento. La cantidad de depósito y su velocidad de formación dependen de la calidad del combustible utilizado en el motor, pero también de la naturaleza de los aditivos de combustible presentes en el mismo.
- 40 **[0008]** Se entiende en el presente documento por «aditivo de combustible» cualquier aditivo que permita la mejora de la distribución del combustible en el motor y/o la mejora de las prestaciones de funcionamiento del motor y/o la mejora de la estabilidad del funcionamiento del motor en el tiempo. Los combustibles que contienen componentes inestables, como los ésteres metílicos de ácidos grasos generalmente presentes en los biocombustibles, tienen tendencia a formar depósitos que los combustibles minerales que no los contienen.
- 45 **[0009]** Además, la presencia de ciertos metales en los combustibles como el cobre o el zinc puede causar cantidades de depósito aumentadas y, de este modo, niveles exacerbados de obstrucción de los inyectores. Los metales presentes en los combustibles provienen de diferentes orígenes como del combustible y de la red de distribución del combustible o de cualquier otra contaminación. También pueden introducirse deliberadamente metales en el combustible como en el caso de aditivos metálicos de ayuda a la regeneración del FDP. Incluso si estos aditivos son beneficiosos para la regeneración del FDP y son, de este modo, deseables, algunos pueden promover la formación de depósitos en el circuito de combustible y más particularmente en los inyectores de combustible.
- 50 **[0010]** Los depósitos pueden causar una pérdida de potencia del motor y pueden llegar, eventualmente, a

dañar el motor. Estos depósitos también pueden degradar la calidad de la combustión en los cilindros y causar un aumento de las emisiones contaminantes y del consumo del combustible del motor. Se sabe que los aditivos detergentes reducen o eliminan la formación de depósitos en los inyectores.

5 **[0011]** Entre los aditivos de combustible de ayuda a la regeneración del FDP, las dispersiones de tierras raras, concretamente a base de cerio, y/o de hierro son conocidas por ser eficaces para la regeneración del FDP y contribuyen a la reducción de la temperatura de oxidación de los hollines. Estas dispersiones deben presentar una buena dispersabilidad en el combustible en el que se introducen, una estabilidad elevada en el tiempo y una actividad catalítica suficiente a una concentración relativamente poco elevada.

10

[0012] Las dispersiones conocidas actualmente no siempre satisfacen todos estos criterios. Pueden presentar, por ejemplo, una buena dispersabilidad, pero una estabilidad insuficiente, concretamente cuando se introducen en combustibles que contienen ésteres metílicos de ácidos grasos u otro combustible de origen vegetal fácilmente oxidable. Estas dispersiones pueden ser suficientemente estables, pero presentar una actividad catalítica a concentraciones de metal demasiado elevadas para que sean económicamente interesantes. Por otro lado, como se ha indicado anteriormente, todas estas dispersiones deben tener un impacto limitado sobre el funcionamiento de los inyectores de combustible, concretamente causar una obstrucción limitada de los mismos, incluso en presencia de un combustible que contiene biocombustible o también un combustible que contiene metales. Además, la presencia de un FBC en el combustible puede causar reducción de la resistencia del combustible a la oxidación, concretamente cuando contiene biocombustibles.

20

[0013] El documento WO 2009/140190 A1 divulga dispersiones que contienen una sal cuaternaria y composiciones de combustible que contienen estas dispersiones; estas dispersiones mejoran el rendimiento de los motores, quemadores y cualquier otro sistema que utiliza un combustible, permitiendo el control de depósitos, la mejora de la combustión y el control de los residuos o de la contaminación, generados por la combustión del combustible. Se busca, por lo tanto, proporcionar composiciones que comprenden un aditivo de ácido a la regeneración del FDP con una buena estabilidad y que conducen a una baja obstrucción de los inyectores y una reducción limitada de la resistencia a la oxidación del combustible, concretamente en presencia de biocombustible.

25

30 **[0014]** Se busca, preferentemente, suministrar composiciones que comprenden un aditivo que presenta una actividad catalítica suficiente a una concentración relativamente poco elevada.

[0015] Un objetivo de la invención es proporcionar una composición bien adaptada a este tipo de utilización.

35 **[0016]** Con este objetivo, la invención propone una composición que contiene un aditivo de ácido a la regeneración del FDP en forma de una dispersión orgánica de partículas de hierro en forma cristalizada y de un detergente que comprende una sal de amonio cuaternario.

[0017] La dispersión comprende partículas de un compuesto de hierro en forma cristalizada de pequeño tamaño y al menos un agente anfífilo.

40

[0018] En ciertos casos, el detergente puede incluir, además, un detergente oxigenado.

[0019] La invención también proporciona un combustible aditivado que comprende un combustible y la composición descrita anteriormente.

45

[0020] Más exactamente, la invención se refiere a una composición de aditivo de combustible para motores de combustión interna que comprenden una dispersión y un detergente que comprende una sal de amonio cuaternario, comprendiendo dicha dispersión:

50

- una fase orgánica;
- al menos un agente anfífilo, y
- objetos sólidos dispersados en la fase orgánica, en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales que dichas partículas presentan un

55 tamaño medio \bar{D}_{DRX} inferior o igual a 8 nm medido por difracción de rayos X (DRX).

La dispersión orgánica

[0021] La dispersión de la composición de acuerdo con la invención puede prepararse de acuerdo con un procedimiento que consta de las etapas siguientes:

- a) puesta en contacto, en fase acuosa, de una base y de una mezcla que comprende una sal de Fe(II) y una sal de Fe(III), de acuerdo con una relación molar Fe(II)/Fe(III) comprendida entre 0,45 y 0,55, preferentemente aproximadamente igual a 0,5, ventajosamente igual a 0,5, manteniendo el pH de la fase acuosa en un valor de pH superior a 8, con lo que se obtiene un precipitado; y
 b) puesta en contacto del precipitado obtenido de este modo, eventualmente separado de la fase acuosa, con una fase orgánica, en presencia de un agente anfífilo, con lo que se obtiene la dispersión en fase orgánica.

10

[0022] Los objetos sólidos dispersados en las dispersiones de la invención son partículas sólidas individualizadas o agregados de dichas partículas. Dichas partículas pueden, además, contener eventualmente cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tales como, por ejemplo, iones sodio o iones amonio.

- 15 **[0023]** La dispersión de la composición de la invención presenta la ventaja de ser muy estable. Las partículas de la dispersión de la invención no sedimentan, y las dispersiones no se decantan, ni siquiera después de varios meses. Además, puede presentar una buena compatibilidad con los combustibles de tipo gasóleo, concretamente a base de biocombustibles.

20 **[0024]** De acuerdo con una variante preferida, esta puede presentar además una actividad catalítica elevada.

[0025] La dispersión de la composición de la invención es una dispersión en fase orgánica.

25 **[0026]** A este efecto, generalmente, la fase orgánica está constituida por al menos un 80 %, preferentemente al menos un 90 %, preferentemente al menos un 95 % en masa de un disolvente orgánico o de una mezcla de disolventes orgánicos, con respecto a la masa total de la fase orgánica.

[0027] La fase orgánica está eventualmente constituida únicamente por un disolvente orgánico o por una mezcla de disolventes orgánicos.

30

[0028] Esta fase orgánica se selecciona concretamente en función de la utilización de la dispersión.

35 **[0029]** A modo de ejemplo de fase orgánica, se pueden citar los hidrocarburos alifáticos como hexano, heptano, octano, nonano, los hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano, los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, naftenos líquidos. También son adecuados las fracciones del petróleo de tipo Isopar o Solvesso (marca registrada por la compañía EXXON), concretamente Isopar L o Solvesso 100 que contiene esencialmente una mezcla de metiltil- y trimetil-benceno, Solvesso 150 que contiene una mezcla de alquilbencenos en particular de dimetilbenceno y de tetrametilbenceno. La fase orgánica también puede estar constituida por una fracción del petróleo.

40

[0030] También se pueden emplear para la fase orgánica hidrocarburos clorados polares tales como cloro- o dicloro-benceno, clorotolueno. También pueden preverse los éteres, así como las cetonas alifáticas y cicloalifáticas como, por ejemplo, éter de diisopropilo, éter de dibutilo, metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, óxido de mesitilo.

45 **[0031]** También pueden preverse disolventes polares a base de alcohol como 2-etilhexanol.

[0032] La fase orgánica también puede ser ventajosamente a base de un hidrocarburo apolar concretamente como los hidrocarburos alifáticos.

50 **[0033]** En esta categoría preferida, se pueden citar las fracciones del petróleo de tipo Isopar, que contienen esencialmente hidrocarburos isoparafínicos y parafínicos de C-11 y C-12.

[0034] La dispersión de acuerdo con la invención consta de al menos un agente anfífilo.

55 **[0035]** Este agente anfífilo tiene el efecto de estabilizar la dispersión de partículas. También sirve de agente de transferencia de fase durante la preparación de las dispersiones (entre la fase acuosa y la fase orgánica).

[0036] Preferentemente, el agente anfífilo es un ácido carboxílico que consta generalmente de 10 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 25 átomos de carbono.

- 5 **[0037]** Este ácido puede ser lineal o ramificado. Puede seleccionarse entre los ácidos arílicos, alifáticos o arilalifáticos, que portan eventualmente otras funciones a condición de que estas funciones sean estables en los medios donde se desea utilizar las dispersiones de acuerdo con la presente invención.
- [0038]** De este modo, se pueden emplear, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, ya sean naturales o sintéticos. Por supuesto, es posible utilizar ácidos en mezcla.
- 10 **[0039]** A modo de ejemplo, se pueden citar los ácidos grasos de tallol, aceite de soja, sebo, aceite de linaza, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico y sus isómeros, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido etil-2-hexanoico, ácido nafténico, ácido hexoico.
- 15 **[0040]** A modo de agente anfífilo preferido, se puede citar el ácido esteárico y sus isómeros como, por ejemplo, una mezcla de ácidos o de productos que contienen distribuciones en la longitud de la cadena como Prisorine 3501 de Croda.
- [0041]** Este agente anfífilo también puede estar compuesto por uno o varios poliácidos como los ácidos succínicos sustituidos por grupos polibutenilo. Estos poliácidos pueden utilizarse solos o en combinación con uno o varios ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 10 y 20 átomos de carbono de media.
- 20 **[0042]** A modo de ejemplo, se puede citar la mezcla de ácido oleico con uno o varios ácidos succínicos sustituidos por grupos polibutenilo, en los que los grupos polibutenilo tienen un peso molecular medio (medido por cromatografía en fase gaseosa) comprendido entre 500 y 1300 y más particularmente entre 700 y 1000 g.mol⁻¹.
- 25 **[0043]** De acuerdo con una característica de la invención, las partículas de la dispersión de la invención son a base de un compuesto de hierro en forma cristalizada.
- [0044]** Esta forma cristalizada, que puede obtenerse mediante la implementación de las etapas del procedimiento citado anteriormente, puede observarse concretamente mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) que demuestra picos característicos de al menos una estructura cristalizada definida del hierro.
- 30 **[0045]** Los objetos sólidos de la dispersión de la invención están en forma de partículas, o de agregados de partículas, de un compuesto de hierro cuya composición corresponde esencialmente a un óxido de hierro en forma cristalizada.
- 35 **[0046]** Las formas cristalizadas del óxido de hierro que constituyen las partículas de acuerdo con la invención son típicamente los óxidos de Fe(III) de tipo maghemita (γ -Fe₂O₃) y/u óxidos de Fe(II) y Fe(III) de tipo magnetita (Fe₃O₄).
- 40 **[0047]** El procedimiento citado anteriormente permite obtener generalmente partículas a base de óxido de Fe(III) de tipo maghemita y/o de óxido de Fe(II) y Fe(III) de tipo magnetita, pudiendo oxidarse la magnetita a continuación a óxido de Fe(III) de tipo maghemita, por ejemplo, en contacto con oxígeno.
- 45 **[0048]** Preferentemente, las partículas de tamaño superior o igual a 4 nm en la dispersión están, para al menos 90 % de ellas, en forma de un compuesto de hierro en forma cristalizada, ventajosamente al menos el 95 %, preferentemente al menos el 99 %.
- 50 **[0049]** La presente solicitud describe también una composición en la que el tamaño medio \bar{D}_{DRX} medido por DRX de las partículas de la dispersión es inferior o igual a 12 nm.
- [0050]** Preferentemente, el tamaño medio \bar{D}_{DRX} medido por DRX de las partículas de la dispersión es inferior o igual a 7 nm, preferentemente inferior o igual a 6 nm y ventajosamente inferior o igual a 5 nm.
- 55 **[0051]** Generalmente, este tamaño es de al menos 4 nm.
- [0052]** El carácter cristalizado de las partículas de acuerdo con la invención puede demostrarse concretamente mediante análisis de DRX. El diagrama de DRX permite definir dos características de estas

partículas:

- la naturaleza de la fase cristalina: la posición de los picos de difracción medidos, así como su intensidad relativa son características de la fase magnetita o maghemita, correspondiendo entonces la fase cristalina a la ficha ICDD 01-088-0315; y
- el tamaño medio \overline{D}_{DRX} de cristalitos (o dominios cristalizados): este tamaño se calcula a partir de la anchura a media altura del pico de difracción del plano cristalográfico (440) de la maghemita/magnetita:

$$\overline{D}_{DRX} = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta}$$

10 con:

λ : longitud de onda = 1,54 Å,

k: factor de forma igual a 0,89,

H: anchura total a media altura de la raya considerada, expresada en grados,

15 s: anchura instrumental al ángulo θ determinada por análisis de LaB₆ = 0,072 °,

θ ángulo de difracción (en radianes) del pico de difracción (440) de la magnetita y/o maghemita = 0,547 rad.

[0053] El análisis DRX puede realizarse, por ejemplo, en un aparato comercial de tipo X'Pert PRO MPD PANalytical compuesto concretamente por un goniómetro θ - θ , que permite la caracterización de muestras líquidas. La muestra permanece horizontal durante la adquisición y son la fuente y el detector los que se desplazan.

[0054] Esta instalación está controlada por el *software* X'Pert Datacollector suministrado por el constructor y la exploración de los diagramas de difracción obtenidos puede realizarse con ayuda del *software* X'Pert HighScore Plus versión 2.0 o superior (proveedor PANalytical).

[0055] De acuerdo con otra característica de la invención, es preferible que lo esencial de las partículas, a saber, al menos el 80 % en número, presenten un tamaño D_{MET} inferior o igual a 12 nm, más particularmente inferior o igual a 8 nm, preferentemente inferior o igual a 7 nm, preferentemente inferior o igual a 6 nm.

[0056] Típicamente, al menos el 90 % y más particularmente al menos el 95 % de las partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a los valores citados anteriormente.

[0057] Este tamaño D_{MET} puede demostrarse mediante análisis de la dispersión por microscopía electrónica de transmisión (MET), utilizada en un modo de imagenología que permite visualizar con un fuerte aumento las partículas y medir su tamaño.

[0058] De forma preferida y para una mejor precisión de la medida del tamaño de las partículas, se puede proceder de acuerdo con el siguiente protocolo.

[0059] La dispersión de acuerdo con la invención se diluye previamente por su disolvente para alcanzar un contenido másico de hierro de aproximadamente el 0,035 %. La dispersión diluida de este modo se dispone sobre una rejilla de observación (como una membrana de polímero carbonado soportado sobre una rejilla de cobre), y el disolvente se evapora.

[0060] Se puede utilizar, por ejemplo, un microscopio electrónico de transmisión que da acceso a aumentos que van hasta 800.000, seleccionándose la tensión de aceleración preferentemente igual a 120 kV.

[0061] El principio del método consiste en examinar al microscopio diferentes regiones (aproximadamente 10) y en medir las dimensiones de 250 partículas, considerando estas partículas como partículas esféricas. Una partícula se considera identificable cuando al menos la mitad de su perímetro puede ser definida. El tamaño D_{MET} corresponde entonces al diámetro del círculo que reproduce correctamente la circunferencia de la partícula. La identificación de las partículas explotables puede hacerse con ayuda de un *software* tal como: ImageJ, Adobe Photoshop o Analysis.

[0062] De ello se deduce una distribución granulométrica acumulada de las partículas que se agrupan en 40

clases granulométricas que van de 0 a 20 nm, siendo la anchura de cada clase de 0,5 nm. El número de partículas en cada clase o para cada D_{MET} es el dato de base para representar la distribución granulométrica diferencial en número.

5 **[0063]** Además, las partículas de la dispersión de la invención presentan preferentemente una granulometría fina, tal como se observa mediante MET.

[0064] Estas poseen un diámetro mediano ϕ_{50} comprendo preferentemente entre 3 nm y 12 nm, más particularmente, entre 4 nm y 10 nm.

10

[0065] El diámetro mediano en número ϕ_{50} es el diámetro tal como el 50 % de las partículas contadas en las imágenes de MET tienen un diámetro más pequeño que este valor, y el 50 % de las partículas contadas tienen un diámetro mayor que este valor.

15 **[0066]** Las partículas de acuerdo con la invención presentan preferentemente un índice de polidispersidad P_n comprendido entre 0,1 y 0,5.

[0067] Este índice de polidispersidad P_n se calcula a partir de la distribución granulométrica en número determinada mediante MET de acuerdo con la siguiente fórmula:

20

$$P_n = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{2 \cdot \Phi_{50}}$$

siendo ϕ_{16} el diámetro para el cual el 16 % de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor, y siendo ϕ_{84} el diámetro para el cual el 84 % de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor.

25

[0068] Las partículas de acuerdo con la invención satisfacen este criterio presentan una buena monodispersidad.

30 **[0069]** El estado de dispersión de los objetos sólidos puede caracterizarse por la difusión dinámica de la luz (DDL), también llamada difusión cuasielástica de la luz (DCEL), o también de espectroscopía de correlación de fotones. Esta técnica permite medir un diámetro hidrodinámico D_h de los objetos sólidos cuyo valor está muy fuertemente afectado por la presencia de agregados de partículas.

35 **[0070]** De acuerdo con una característica preferente de la invención, los objetos sólidos de la invención presentan un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 50 nm, preferentemente inferior o igual a 30 nm, preferentemente inferior o igual a 20 nm, ventajosamente inferior o igual a 16 nm, medido por difusión dinámica de la luz (DDL).

40 **[0071]** El diámetro hidrodinámico D_h de los objetos sólidos de una dispersión de acuerdo con la invención puede medirse en la dispersión de la invención, después de la dilución de ésta por su disolvente para alcanzar una concentración de hierro comprendida entre 1 y 4 g.l⁻¹.

45 **[0072]** Se puede utilizar un aparato de difusión de la luz de tipo ALV CGS 3 (Malvern) provisto de un correlacionador ALV serie 5000 y del *software* ALV Correlator V3.0 o superior. Este aparato utiliza el método de tratamiento de los datos llamado «cumulantes de Koppel», lo que permite acceder al valor del diámetro hidrodinámico D_h .

50 **[0073]** Es importante realizar la medida a la temperatura (típicamente a 25 °C) correspondiente a los valores de viscosidad y de índice de refracción utilizados para el disolvente en el cálculo del diámetro hidrodinámico y utilizar un ángulo de medida fijado, típicamente a 90 °.

[0074] También se recomienda efectuar las preparaciones de la dilución, así como las manipulaciones bajo una campana de flujo laminar para evitar la contaminación de las muestras por polvos y falsear la medida.

55 **[0075]** Se considera que los datos experimentales son validados si la intensidad difundida es estable y si la función de autocorrelación está libre de anomalías.

[0076] Finalmente, la intensidad difundida debe estar comprendida en límites definidos para cada aparato.

[0077] Esta característica preferida de los objetos de la dispersión aumenta su estabilidad. El carácter individualizado de las partículas aumenta también la superficie global de contacto disponible entre éstas y los hollines y contribuye de este modo a la mejora de la actividad catalítica de la dispersión de acuerdo con la invención.

[0078] Las dispersiones de acuerdo con la invención pueden comprender, además, en la fase orgánica partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa, concretamente partículas cuyo tamaño es superior o igual a 4 nm.

[0079] El carácter amorfo de un compuesto de hierro puede demostrarse mediante análisis de DRX de este compuesto, cuando no se observa ningún pico característico de ninguna fase cristalina del hierro.

[0080] Preferentemente, las partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa representan como máximo el 75 % en número de la cantidad total de partículas de hierro de la dispersión.

[0081] Para partículas de tamaño superior o igual a 4 nm, las partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa representan como máximo el 50 % en número de la cantidad total de partículas de hierro de tamaño superior o igual a 4 nm, y de forma preferida como máximo el 40 % en número.

[0082] De acuerdo con un modo particular de la invención, los objetos sólidos dispersados en la dispersión (DSP1) de la composición de acuerdo con la invención están en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales como:

- dichas partículas presentan un tamaño medio \overline{D}_{DRX} inferior o igual a 7 nm medido por difracción de rayos X (DRX);
- y
- al menos el 80 % en número de dichas partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 7 nm medida por microscopía electrónica de transmisión (MET).

[0083] Los objetos sólidos de esta dispersión (DSP1) pueden presentar preferentemente un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 30 nm medido por difusión dinámica de la luz (DDL).

[0084] De acuerdo con otro modo particular de la invención, la fase orgánica de la dispersión (DSP2) de la composición de acuerdo con la invención es una fase orgánica apolar y los objetos sólidos dispersados en la dispersión de la composición de acuerdo con la invención están en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales como:

- dichos objetos sólidos presentan un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 30 nm medido por difusión dinámica de la luz (DDL);
- dichas partículas presentan un tamaño medio \overline{D}_{DRX} inferior o igual a 7 nm medido por difracción de rayos X (DRX);
- y
- al menos el 80 % en número de dichas partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 7 nm medido mediante microscopía electrónica de transmisión (MET).

[0085] Los valores preferentes o más particulares de los parámetros \overline{D}_{DRX} , D_h , D_{MET} así como del diámetro ϕ_{50} y del índice P_n dados anteriormente se aplican de la misma manera en este contexto para las dispersiones DSP 1 y DSP 2 en la medida en que estos valores verifican también los límites dados anteriormente en el enunciado de las características de DSP 1 y DSP 2.

[0086] Las dispersiones de acuerdo con la invención presentan una concentración másica de compuesto de hierro que puede ser de al menos el 2 %, más particularmente de al menos el 5 %, estando esta concentración expresada en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión.

[0087] Esta concentración puede llegar generalmente hasta el 20 %.

[0088] El contenido de hierro puede determinarse mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia como mediante la medida mediante espectroscopía de fluorescencia X aplicado directamente sobre la dispersión de acuerdo con la invención.

5 **[0089]** La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención.

[0090] En la etapa a) del procedimiento, se pone en contacto una base y una mezcla que comprende una sal de Fe(II) y una sal de Fe(III), de acuerdo con una relación molar Fe(II)/Fe(III) comprendida entre 0,45 y 0,55, preferentemente aproximadamente igual a 0,5, ventajosamente igual a 0,5, en una fase acuosa, típicamente una solución acuosa de la base y de las sales de hierro.

10 **[0091]** Como base, se pueden utilizar concretamente compuestos de tipo hidróxido. Se pueden citar los hidróxidos de alcalinos o de alcalinotérreos y el amoníaco. También pueden utilizarse aminas secundarias, terciarias o cuaternarias.

[0092] Como sal de hierro, puede utilizarse cualquier sal soluble en agua. Como sal de Fe(II), puede mencionarse cloruro ferroso FeCl_2 . A modo de sal de Fe(III), puede mencionarse nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

20 **[0093]** Durante la etapa a), la reacción que tiene lugar entre la sal de Fe(II), la sal de Fe(III) y la base se realiza generalmente en condiciones tales que el pH de la mezcla de reacción formada sigue siendo superior o igual a 8 durante la puesta en contacto de las sales de hierro y de la base en el medio de reacción.

[0094] Preferentemente, durante la etapa a), el pH de la mezcla de reacción se mantiene en un valor superior o igual a 8. Este valor de pH está comprendido típicamente entre 9 y 13.

[0095] La puesta en contacto de las sales de hierro y de la base en fase acuosa puede realizarse mediante introducción de una solución de las sales de hierro en una solución que contiene la base, cuyo pH es de al menos 8. También pueden introducirse las sales de hierro y la base en una solución que contiene sales, a una concentración típicamente inferior o igual a 3 mol.l^{-1} , como por ejemplo nitrato de sodio, y cuyo pH se ajusta previamente a un valor superior o igual a 8. Es posible realizar la puesta en contacto de forma continua, estando la condición de pH realizada ajustando los caudales respectivos de la solución de las sales de hierro y de la solución que contiene la base.

35 **[0096]** Es posible, de acuerdo con una realización preferida de la invención, trabajar en condiciones tales que, durante la reacción entre las sales de hierro y la base, se mantenga constante el pH de la fase acuosa. Por mantenimiento constante del pH, se entiende una variación del pH de $\pm 0,2$ unidades de pH con respecto al valor fijado. Dichas condiciones pueden obtenerse añadiendo durante la reacción entre las sales de hierro y la base, por ejemplo, durante la introducción de la solución de las sales de hierro en la solución de la base, una cantidad suplementaria de base en la fase acuosa.

[0097] En el marco de la presente invención, los inventores observaron que el tamaño de las partículas puede modularse en función del pH al que se mantiene la fase acuosa. Típicamente, y sin desear estar vinculado a una teoría particular, el tamaño de las partículas es tanto más bajo cuanto más elevado es el pH de la fase acuosa.

45 **[0098]** La reacción de la etapa a) se efectúa generalmente a temperatura ambiente. Esta reacción puede realizarse ventajosamente en atmósfera de aire o de nitrógeno o de una mezcla de nitrógeno-aire.

[0099] Al final de la reacción de la etapa a), se obtiene un precipitado. Eventualmente es posible hacer experimentar una maduración al precipitado manteniéndolo durante cierto tiempo, por ejemplo, algunas horas, en la fase acuosa.

[0100] De acuerdo con una primera variante ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, el precipitado no se separa de la fase acuosa al final de la etapa a) y se deja en suspensión en la fase acuosa de la reacción de la etapa a).

55 **[0101]** De acuerdo con otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento consta de, después de la etapa a) y antes de la etapa b), una etapa a) de separación del precipitado formado al final de la etapa a) de la fase acuosa.

- [0102]** Esta etapa a) de separación se efectúa mediante cualquier medio conocido.
- [0103]** El precipitado separado puede lavarse a continuación con agua, por ejemplo. Preferentemente, el precipitado no se somete a ninguna etapa de secado o de liofilización o cualquier operación de este tipo.
- [0104]** El precipitado puede eventualmente volver a suspenderse en una segunda fase acuosa.
- [0105]** Para obtener una dispersión en fase orgánica, durante la etapa b), se pone en contacto el precipitado obtenido al final de la etapa a), esté o no separado de la fase acuosa, con la fase orgánica en la que se desea obtener la dispersión.
- [0106]** Esta fase orgánica es del tipo de la que se ha descrito anteriormente.
- [0107]** La puesta en contacto de la etapa b) se realiza en presencia del agente anfífilo citado anteriormente, eventualmente después de la neutralización de la suspensión obtenida al final de la etapa a).
- [0108]** Preferentemente, la relación molar entre el número de moles de agente anfífilo y el número de moles de hierro está comprendida entre 0,2 y 1, preferentemente comprendida entre 0,2 y 0,8.
- [0109]** La cantidad de fase orgánica a incorporar se ajusta para obtener una concentración de óxido tal como se ha mencionado anteriormente.
- [0110]** El orden de la introducción durante la etapa b) de los diferentes elementos de la dispersión es indiferente.
- [0111]** Se pueden poner en contacto simultáneamente el precipitado obtenido, el agente anfífilo y la fase orgánica.
- [0112]** También se puede realizar la premezcla del agente anfífilo y de la fase orgánica.
- [0113]** La puesta en contacto entre el precipitado y la fase orgánica puede realizarse en un reactor que está en una atmósfera de aire, de nitrógeno, o una mezcla de aire-nitrógeno.
- [0114]** Aunque la puesta en contacto entre el precipitado y la fase orgánica pueda realizarse a temperatura ambiente, aproximadamente 20 °C, es preferible operar a una temperatura seleccionada en un intervalo que va de 30 °C a 150 °C, ventajosamente entre 40 °C y 100 °C.
- [0115]** En ciertos casos, debido a la volatilidad de la fase orgánica, es necesario condensar sus vapores por refrigeración a una temperatura inferior a su punto de ebullición.
- [0116]** La mezcla de reacción resultante del precipitado, de la fase orgánica y del agente anfífilo se mantiene en agitación durante todo el periodo de calentamiento.
- [0117]** En el caso de la primera variante en la que el precipitado no ha sido separado de la fase acuosa al final de la etapa a), cuando se detiene el calentamiento, se observa la presencia de dos nuevas fases: una fase orgánica que contiene la dispersión de partículas, y una fase acuosa residual. Se separa a continuación la fase orgánica que contiene la dispersión de partículas y la fase acuosa residual de acuerdo con las técnicas convencionales de separación, como por ejemplo decantación o centrifugación.
- [0118]** Sea cual sea la variante del procedimiento, de acuerdo con la presente invención, se obtienen al final de la etapa b) dispersiones orgánicas que presentan las características citadas anteriormente.
- [0119]** Las dispersiones que comprenden además partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa pueden obtenerse mediante mezcla de una primera dispersión de partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa en una fase orgánica con una segunda dispersión de partículas de un compuesto de hierro en forma cristalizada, siendo esta segunda dispersión del tipo de acuerdo con la primera realización de la invención.
- [0120]** Se pueden utilizar como primera dispersión de partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa

las descritas en el documento WO 2003/053560, por ejemplo.

[0121] Se mezclan, preferentemente, dispersiones cuyas fases orgánicas son idénticas.

5 Detergente a base de sal de amonio cuaternario

[0122] La composición de la presente invención comprende una composición detergente que comprende una sal de amonio cuaternario.

10 **[0123]** La sal de amonio cuaternario puede ser el producto de reacción:

(i) de al menos un compuesto que puede comprender:

(a) el producto de condensación de un agente de acilación con sustitución por hidrocarburo y de un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensar el agente de acilación, poseyendo el producto

15 de condensación al menos una función amina terciaria;

(b) una amina con sustitución por polialqueno que consta de al menos una función amina terciaria; y

(c) un producto de reacción de Mannich que consta de al menos una función amina terciaria, estando el producto de reacción de Mannich derivado de un fenol con sustitución por hidrocarburo, de un aldehído y de una amina; y

20 (ii) de un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.

[0124] El agente de cuaternización puede comprender sulfatos de dialquilo, halogenuros de bencilo, carbonatos con sustitución por hidrocarburo; epóxidos con sustitución por hidrocarburo en combinación con un ácido

25 o mezclas de los mismos.

[0125] Los compuestos de los constituyentes (i)(a), (i)(b) e (i)(c), descritos con más detalle a continuación, contienen al menos una función amina terciaria y cubren los compuestos que pueden ser alquilados para contener al menos una función amina terciaria después una etapa de alquilación.

30

[0126] Ejemplos de la sal de amonio cuaternario y de procedimientos que permiten prepararlos se describen en las patentes US 4 253 980, 3 778 371, 4 171 959, 4 326 973, 4 338 206 y 5 254 138.

[0127] Las sales de amonio cuaternario pueden prepararse en presencia de un disolvente, que puede o no eliminarse una vez que la reacción está completa. Como disolventes adecuados, pueden citarse, aunque sin limitación, un aceite diluyente, una nafta de petróleo y ciertos alcoholes.

35

[0128] En una realización, estos alcoholes contienen al menos 2 átomos de carbono, y en otras realizaciones al menos 4, al menos 6 o al menos 8 átomos de carbono.

40

[0129] En otra realización, el disolvente de la presente invención contiene de 2 a 20 átomos de carbono, de 4 a 16 átomos de carbono, de 6 a 12 átomos de carbono, de 8 a 10 átomos de carbono, o solamente 8 átomos de carbono. Estos alcoholes portan normalmente un sustituyente 2-alquilo de C1-4, a saber, metilo, etilo, o cualquier isómero de propilo o de butilo. Como ejemplos de alcoholes apropiados, se puede citar 2-metilheptanol, 2-

45

[0130] En una realización, el disolvente de la presente invención es 2-etilhexanol, 2-etilnonanol, 2-metilheptanol, o combinaciones de los mismos.

50

[0131] En una realización, el disolvente de la presente invención comprende 2-etilhexanol.

Sales de amonio cuaternario de succinimida

55

[0132] En una realización, el detergente sal de amonio cuaternario comprende el producto de reacción:

(i)(a) del producto de condensación de un agente de acilación con sustitución por hidrocarburo y de un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente de acilación, poseyendo

el producto de condensación al menos una función amina terciaria; y
(ii) de un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.

5 **[0133]** Entre los agentes de acilación con sustitución por hidrocarburo útiles en la presente invención, se puede citar el producto de reacción de un hidrocarburo de cadena larga, generalmente de una poliolefina, con un ácido carboxílico mono-insaturado o uno de sus derivados.

[0134] Como ácidos carboxílicos mono-insaturados o sus derivados adecuados, se pueden citar:

10

(i) ácidos dicarboxílicos α,β -mono-insaturados de C_4 a C_{10} , tales como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico;

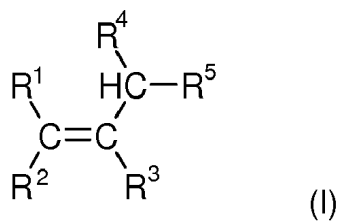
(ii) derivados de (i), tales como anhídridos o mono- o di-ésteres de (i) derivados de un alcohol de C_1 a C_5 ;

(iii) ácidos monocarboxílicos α,β -mono-insaturados de C_3 a C_{10} , tales como ácido acrílico y ácido metacrílico; o

15 (iv) derivados de (iii), tales como ésteres de (iii) derivados de un alcohol de C_1 a C_5 .

[0135] Como hidrocarburos de cadena larga adecuados para utilizar en la preparación de los agentes de acilación con sustitución por hidrocarburo, se puede citar cualquier compuesto que contenga un enlace olefínico, representado por la fórmula general (I) siguiente:

20



en la que cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representa, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado.

25

[0136] En algunas realizaciones, al menos uno de los radicales R^3 , R^4 o R^5 representa un grupo hidrocarbonado que contiene al menos 20 átomos de carbono.

[0137] Estos hidrocarburos de cadena larga, que también pueden describirse como siendo poliolefinas o polímeros de olefinas, se hacen reaccionar con los ácidos carboxílicos mono-insaturados y los derivados descritos anteriormente para formar los agentes de acilación con sustitución por hidrocarburo utilizados para preparar el detergente nitrogenado de la presente invención.

30

[0138] Como polímeros de olefinas adecuados, se pueden citar los polímeros que comprenden una mayoría en moles de mono-olefinas de C_2 a C_{20} , o de C_2 a C_5 . Entre estas olefinas, se pueden citar etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, octeno-1 o estireno. Los polímeros pueden ser homopolímeros, tales como poliisobutileno, así como copolímeros de dos o más de dos de estas olefinas. Como copolímeros adecuados, se pueden citar copolímeros de etileno y de propileno, de butileno y de isobutileno, y de propileno y de isobutileno. Como otros copolímeros adecuados, se puede citar aquellos en los que una minoría en moles de los monómeros del copolímero, por ejemplo, del 1 al 10 % en moles, son una diolefina de C_4 a C_{18} . Entre estos copolímeros, se pueden citar: un copolímero de isobutileno y de butadieno; y un copolímero de etileno, de propileno y de 1,4-hexadieno.

40

[0139] En una realización, al menos uno de los grupos -R de la fórmula (I) indicada anteriormente se deriva de polibuteno, es decir, de polímeros de olefinas de C_4 , concretamente de 1-buteno, de 2-buteno y de isobutileno.

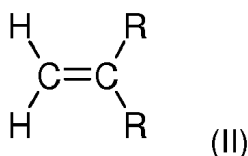
45

Como polímeros en C_4 , se puede citar poliisobutileno.

[0140] En otra realización, al menos uno de los grupos -R de la fórmula (I) deriva de polímeros de etileno y de alfa-olefina, concretamente de polímeros etileno-propileno-dieno. Como ejemplos de documentos que han descrito copolímeros de etileno y de alfa-olefina y terpolímeros etileno-olefina inferior-dieno, se pueden citar las patentes US

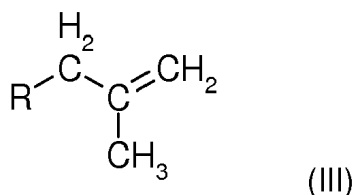
50 3 598 738, 4 026 809, 4 032 700, 4 137 185, 4 156 061, 4 320 019, 4 357 250, 4 658 078, 4 668 834, 4 937 299 y 5 324 800.

[0141] En otra realización, los enlaces olefínicos de la fórmula (I) son principalmente grupos vinilideno, representados por la fórmula (II) siguiente:



5

en la que cada R es un grupo hidrocarbonado, que en algunas realizaciones puede ser:

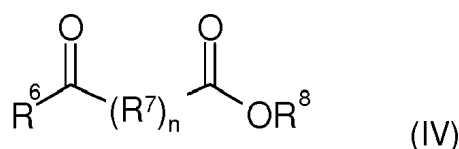


10 donde R representa un grupo hidrocarbonado.

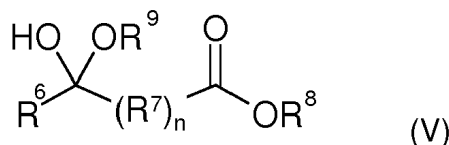
[0142] En una realización, el contenido de vinilideno de la fórmula (I) puede representar al menos un 30 % en moles de grupos vinilideno, al menos un 50 % en moles de grupos vinilideno, o al menos un 70 % en moles de grupos vinilideno. Tales procedimientos y procedimientos de preparación se describen en las patentes US 5 071 919, 5 137 978, 5 137 980, 5 286 823, 5 408 018, 6 562 913, 6 683 138, 7 037 999, y en los documentos US 2004/0176552A1, 2005/0137363 y 2006/0079652A1. Tales procedimientos están disponibles en el mercado de BASF, con la marca GLISSOPAL™ y de Texas PetroChemical LP, con la marca TPC 1105™ y TPC 595™.

[0143] Los procedimientos de fabricación de agentes de acilación con sustitución por hidrocarburo mediante reacción de reactivos de tipo ácido carboxílico mono-insaturado y de compuestos de fórmula (I) son bien conocidos en la técnica y se divulgan en las patentes US 3 361 673, 3 401 118, 3 087 436, 3 172 892, 3 272 746, 3 215 707, 3 231 587, 3 912 764, 4 110 349, 4 234 435, 6 077 909 y 6 165 235.

[0144] En otra realización, el agente de acilación con sustitución por hidrocarburo puede fabricarse mediante reacción de un compuesto representado por la fórmula (I) con al menos un reactivo carboxílico representado por las fórmulas (IV) y (V) siguientes:



30 y



en las que cada uno de los R⁶, R⁸ y R⁹ representa independientemente H o un grupo hidrocarbonado, R⁷ representa un grupo divalente hidrocarbonado, y n es igual a 0 o a 1. Tales compuestos y los procedimientos que permiten fabricarlos se divulgan en las patentes US 5 739 356, 5 777 142, 5 786 490, 5 856 524, 6 020 500 y 6 114 547.

[0145] En aún otra realización, el agente de acilación con sustitución por hidrocarburo puede fabricarse mediante reacción de cualquier compuesto representado por la fórmula (I) con cualquier compuesto representado por la fórmula (IV) o la fórmula (V), efectuándose la reacción en presencia de al menos un aldehído o de al menos

40

una cetona. Como aldehídos adecuados, se pueden citar formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, pentanal, hexanal, heptaldehído, octanal, benzaldehído, así como aldehídos superiores. Otros aldehídos, tales como dialdehídos, más especialmente glioxal, son útiles, incluso si se prefiere generalmente los monoaldehídos. En una realización, el aldehído es formaldehído, que puede suministrarse en solución acuosa, que se denomina a menudo formalina, pero que se utiliza generalmente en la forma polímero que se denomina paraformaldehído. Se considera que el paraformaldehído es un equivalente reactivo y/o una fuente de formaldehído. Como otros equivalentes reactivos, se pueden citar hidratos o trímeros cíclicos. Como cetonas adecuadas, se pueden citar acetona, butanona, metiletilcetona, así como otras cetonas. En algunas realizaciones, uno de los dos grupos hidrocarbonados de la cetona es un grupo metilo. Mezclas de dos o más de dos aldehídos y/o cetonas también son útiles. Tales agentes de acilación con sustitución por hidrocarburo y procedimientos que permiten fabricarlos se divulgan en las patentes US 5 840 920, 6 147 036 y 6 207 839.

[0146] En otra realización, el agente de acilación con sustitución por hidrocarburo puede comprender compuestos de ácido metileno-bisfenol-alcanoico. Tales compuestos pueden ser el producto de condensación

15 (i) de un compuesto aromático de fórmula (VI):



20 y

(ii) de al menos un reactivo carboxílico tal como los compuestos de fórmulas (IV) y (V) descritos anteriormente,

donde, en la fórmula (VI):

25

- cada R representa independientemente un grupo hidrocarbonado;

- m es igual a 0 o representa un número entero de 1 a 6, a condición de que m no supere el número de valencias del grupo Ar correspondiente disponible para la sustitución;

30 - Ar representa un grupo o agrupamiento aromático que contiene de 5 a 30 átomos de carbono y de 0 a 3 sustituyentes opcionales tales como grupos amino, hidroxilo o alquil-polioxilalquilo, nitro, aminoalquilo y carboxi, o combinaciones de dos o más de dos de dichos sustituyentes opcionales;

- Z representa independientemente -OH, -O, un grupo alcoxi inferior o $-(OR^{10})_bOR^{11}$ en el que cada R^{10} representa independientemente un grupo hidrocarbilo divalente, b es un número de 1 a 30, y R^{11} representa -H o un grupo hidrocarbilo; y

35 - c es un número que se escalona de 1 a 3.

[0147] En una realización, al menos un grupo hidrocarbonado en el grupo aromático se deriva de polibuteno.

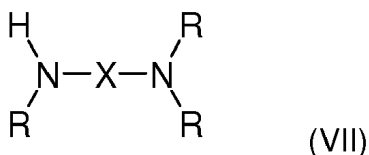
[0148] En una realización, la fuente de los grupos hidrocarbonados descritos anteriormente proviene de polibutenos obtenidos por polimerización de isobutileno en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Tales compuestos y procedimientos que permiten fabricarlos se divulgan en las patentes US 3 954 808, 5 336 278, 5 458 793, 5 620 949, 5 827 805 y 6 001 781.

[0149] En otra realización, la reacción de (i) con (ii), eventualmente en presencia de un catalizador ácido tal como ácidos sulfónicos orgánicos, heteropoliácidos y ácidos minerales, puede efectuarse en presencia de al menos un aldehído o de al menos una cetona. El reactivo aldehído o cetona empleado en esta realización es el mismo que los descritos anteriormente. Tales compuestos y procedimientos que permiten fabricarlos se divulgan en la patente US 5 620 949.

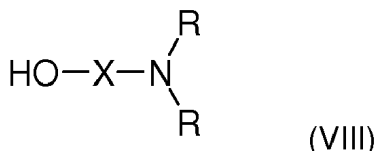
50 **[0150]** Se encontrarán aún otros procedimientos de fabricación de agentes de acilación con sustitución por hidrocarburo apropiados en las patentes US 5912 213, 5851 966 y 5 885 944.

[0151] Los detergentes de tipo sal de amonio cuaternario de succinimida se obtienen mediante reacción del agente de acilación con sustitución por hidrocarburo descrito anteriormente con un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con el agente de acilación. En una realización, los compuestos apropiados contienen al menos una función amina terciaria.

[0152] En una realización, este compuesto puede estar representado por una de las fórmulas (VII) y (VIII) siguientes:



y



5

en las que, para las dos fórmulas (VII) y (VIII), cada X representa independientemente un grupo alqueno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y cada R representa independientemente un grupo hidrocarbonado.

10 **[0153]** Como compuestos adecuados, pueden citarse, aunque sin limitación: 1-aminopiperidina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 1-(3-aminopropil)-2-pipecolina, 1-metil-(4-metilamino)piperidina, 1-amino-2,6-dimetilpiperidina, 4-(1-pirrolidinil)piperidina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, 2-(2-aminoetil)-1-metilpirrolidina, N,N-dietiletilendiamina, N,N-dimetiletilendiamina, N,N-dibutiletilendiamina, N,N,N'-trimetiletilendiamina, N,N-dimetil-N'-etiletilendiamina, N,N-dietil-N'-metiletilendiamina, N,N,N'-trietiletilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilaminopropilamina, 3-dibutylaminopropilamina, N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina, N,N,2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina, 2-amino-5-dietilaminopentano, N,N,N',N'-tetraetildietilentriamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina), N-metil-1,3-diaminopropano, dibutilentriamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina, hexametilentetraamina y bis(hexametilen)triamina, o combinaciones de los mismos.

20

[0154] En algunas realizaciones la amina utilizada es 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilamino-propilamina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, N,N-dimetiletilendiamina, o combinaciones de las mismas.

25 **[0155]** Como otros compuestos adecuados, pueden citarse también los compuestos heterocíclicos con sustitución por aminoalquilo tales como 1-(3-aminopropil)imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina, 3',3'-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Éstas se citan en la lista precedente.

30 **[0156]** Como otros compuestos que contienen un átomo de nitrógeno o de oxígeno que también son capaces de condensarse con el agente de acilación y que poseen también una función amina terciaria, se pueden citar: alcanolaminas, concretamente aunque sin limitación, trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietil)amina y N,N,N-tris(hidroximetil)amina.

35 **[0157]** Los detergentes de tipo sal de amonio cuaternario de succinimida de la presente invención se forman mediante combinación del producto de reacción descrito anteriormente (el producto de reacción de un agente de acilación con sustitución por hidrocarburo y de un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente de acilación y que consta, además, de al menos una función amina terciaria) con un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria en nitrógeno cuaternario. Se detallan a continuación agentes de cuaternización adecuados.

40

[0158] En algunas realizaciones, estas preparaciones pueden efectuarse sin disolvente o en presencia de un disolvente, como se ha descrito anteriormente. A modo de ejemplo no limitante, preparaciones de sales de amonio cuaternario de succinimida se indican a continuación.

45 Ejemplo Q-1

50 **[0159]** El anhídrido poliisobutileno succínico (100 partes en peso), que en cuanto a tal se prepara mediante reacción de poliisobutileno con fuerte contenido de vinilideno de masa molecular media en número igual a 1000 y de anhídrido maleico, se calienta a 80 °C y se carga en un reactor de doble envuelta equipado con un agitador, con un refrigerante, con una bomba de alimentación fijada a un tubo de sub-adición (adición bajo la superficie de la mezcla

de reacción), con un conducto de nitrógeno y con un termopar/regulador de temperatura. El reactor se calienta a 100 °C. Se carga dimetilaminopropilamina (10,9 partes en peso) en la reacción, manteniendo la temperatura del lote por debajo de 120 °C, en el transcurso de 8 horas. La mezcla de reacción se calienta a continuación a 150 °C y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas, para dar un detergente succinimida no cuaternizado.

5

[0160] Una parte del detergente succinimida no cuaternizado (100 partes en peso) se carga a continuación en un reactor semejante. Se añaden ácido acético (5,8 partes en peso) y 2-etilhexanol (38,4 partes en peso) al tanque y la mezcla se agita y se calienta a 75 °C. Se añade óxido de propileno (8,5 partes en peso) al reactor en el transcurso de 4 horas, manteniéndose la temperatura de reacción a 75 °C. El lote se mantiene a esta temperatura durante 4 horas. El producto resultante contiene un detergente succinimida cuaternizado.

10

Ejemplo Q-2

[0161] Un detergente succinimida no cuaternizado se prepara a partir de una mezcla de anhídrido pooliisobutileno succínico, como se ha descrito anteriormente (100 partes en peso), y de aceite diluyente - Pilot 900 (17,6 partes en peso) - que se calienta con agitación a 110 °C en una atmósfera de nitrógeno. Se añade dimetilaminopropilamina (DMAPA, 10,8 partes en peso) lentamente en el transcurso de 45 minutos manteniendo la temperatura del lote por debajo de 115 °C. La temperatura de reacción se lleva a 150 °C y se mantiene en este valor durante 3 horas más. El compuesto resultante es un detergente succinimida no cuaternizado DMAPA.

20

[0162] Una parte de este detergente succinimida no cuaternizado (100 partes en peso) se calienta con agitación a 90 °C. Sulfato de dimetilo (6,8 partes en peso) se carga en el reactor y la agitación se reanuda a 300 rpm bajo una cobertura de nitrógeno. La reacción exotérmica que se produce eleva la temperatura del lote a aproximadamente 100 °C. La reacción se mantiene a 100 °C durante 3 horas antes de la refrigeración y la decantación. El producto resultante contiene una sal de amonio cuaternario de sulfato de dimetilo.

25

Sales de amonio cuaternario con sustitución por polialqueno

[0163] En una realización, la sal de amonio cuaternario es el producto de reacción:

30

(i)(b) de una amina con sustitución por polialqueno que consta de al menos una función amina terciaria, y
(ii) de un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.

[0164] Las aminas con sustitución por polialqueno adecuadas pueden derivarse de un polímero de olefina y de una amina, tal como amoniaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de estas aminas. Éstas pueden prepararse mediante cualquier clase de procedimientos. Las aminas con sustitución por polialqueno adecuadas o las aminas de las que derivan contienen una función amina terciaria o bien pueden alquilarse hasta que contengan una función amina terciaria, desde el momento en que la amina con sustitución por polialqueno posee al menos una función amina terciaria cuando se hace reaccionar con el agente de cuaternización.

40

[0165] Un procedimiento de preparación de una amina con sustitución por polialqueno consiste en hacer reaccionar un polímero de olefina halogenado con una amina, como divulgan las patentes US 3 275 554, 3 438 757, 3 454 555, 3 565 804, 3 755 433 y 3 822 289.

45

[0166] Otro procedimiento de preparación de una amina con sustitución por polialqueno consiste en hacer reaccionar una olefina hidro-formilada con una poliamina y en hidrogenar el producto de reacción, como divulgan las patentes US 5 567 845 y 5 496 383.

[0167] Otro procedimiento de preparación de una amina con sustitución por polialqueno consiste en convertir un polialqueno, por medio de un reactivo de epoxidación convencional, con o sin catalizador, en epóxido correspondiente y en convertir el epóxido en amina con sustitución por polialqueno mediante reacción con amoniaco o una amina en condiciones de aminación reductora, como divulga la patente US 5 350 429.

50

[0168] Otro procedimiento de preparación de una amina con sustitución por polialqueno consiste en hidrogenar un β -aminonitrilo, preparado mediante reacción de una amina con un nitrilo, como divulga la patente US 5 492 641.

55

[0169] Aún otro procedimiento de preparación de una amina con sustitución por polialqueno consiste en

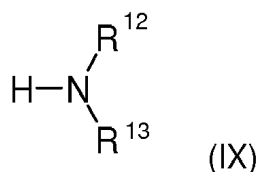
hidroformilar polibuteno o poliisobutileno, con un catalizador, tal como rodio o cobalto, en presencia de CO, de H₂ y de NH₃, a presiones y temperaturas elevadas, como divulgan las patentes US 4 832 702, 5 496 383 y 5 567 845.

[0170] Los procedimientos anteriores de preparación de aminas con sustitución por polialqueno solamente se dan a modo de ilustración y no pretenden ser una lista exhaustiva. El marco de las aminas con sustitución por polialqueno de la presente invención no está limitado a sus procedimientos de preparación divulgados anteriormente.

[0171] La amina con sustitución por polialqueno puede derivarse de polímeros de olefinas. Los polímeros de olefinas adecuados para preparar las aminas con sustitución por polialqueno de la invención son los mismos que los descritos anteriormente.

[0172] La amina con sustitución por polialqueno puede derivarse de amoniaco, de monoaminas, de poliaminas o de mezclas de los mismos, concretamente de mezclas de monoaminas diferentes, de mezclas de poliaminas diferentes, y de mezclas de monaminas y de poliaminas (que incluyen las diaminas). Como aminas adecuadas, se pueden citar las aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas.

[0173] En una realización, las aminas pueden caracterizarse por la fórmula:



20

en la que R¹² y R¹³ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado con sustitución por amino, un grupo hidrocarbonado con sustitución por hidroxilo, un grupo hidrocarbonado con sustitución por alcoxi o grupos acilimidoilo, a condición de que no más de uno de los radicales R¹² y R¹³ no represente un átomo de hidrógeno.

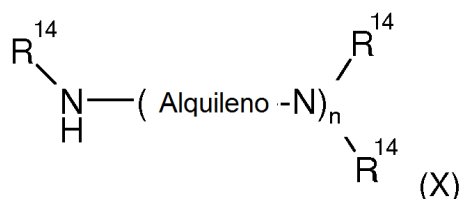
25

[0174] La amina puede caracterizarse por la presencia de al menos un grupo amino primario (H₂N-) o secundario (H-N<). Estas aminas, o las aminas con sustitución por polialqueno que sirven para preparar, pueden alquilarse si fuera necesario para asegurarse de que contienen al menos una función amina terciaria. Como ejemplos de monoaminas apropiadas, se puede citar etilamina, dimetilamina, dietilamina, n-butilamina, dibutilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metillaurilamina, oleilamina, N-metil-octilamina, dodecilamina, dietanolamina, morfolina y octadecilamina.

30

[0175] Entre las poliaminas de las que deriva el detergente, se puede citar principalmente las alquilenaminas que responden, en su mayor parte, a la fórmula:

35



en la que n es un número entero típicamente inferior a 10, cada R¹⁴ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que consta de típicamente hasta 30 átomos de carbono, y el grupo Alquileno es típicamente un grupo alquileno que consta de menos de 8 átomos de carbono.

40

[0176] Entre las alquilenaminas, se puede citar principalmente etilenaminas, hexilenaminas, heptilenaminas, octilenaminas, otras polimetilenaminas. Ejemplos específicos de éstas son los siguientes: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, propilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di(heptametilen)triamina, tripropilentaamina, tetraetilenpentaamina, trimetilendiamina, pentaetilenhexaamina, di(trimetilen)triamina, aminopropilmorfolina y dimetilaminopropilamina. Homólogos superiores tales como los

45

obtenidos mediante condensación de dos o más de dos de las alquilenaminas indicadas anteriormente también son útiles. La tetraetilenpentaamina es particularmente útil.

[0177] Las etilenaminas, que se llaman también polietilenpoliaminas, son más especialmente útiles. Éstas se describen en detalle en la sección "Ethylene Amines" en Enciclopedia of Chemical Technology, Kirk y Othmer, Vol. 5, págs. 898-905, Interscience Publishers, Nueva York (1950).

[0178] Todas las aminas con sustitución por polialqueno anteriores, o las aminas de las que derivan, que son aminas secundarias o primarias, pueden alquilarse a aminas terciarias por medio de agentes de alquilación antes de hacerles reaccionar con los agentes de cuaternización para formar los aditivos de tipo sal de amonio cuaternario de la presente invención. Como agentes de alquilación adecuados, se pueden citar los agentes de cuaternización indicados anteriormente.

[0179] Las sales de amonio cuaternario de aminas con sustitución por polialqueno de la presente invención se forman por combinación del producto de reacción descrito anteriormente (la amina con sustitución por polialqueno, que consta de al menos una función amina terciaria) con un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria en nitrógeno cuaternario. Agentes de cuaternización adecuados se detallan a continuación. A modo de ejemplo no limitante, una preparación de una sal de amonio cuaternario de amina con sustitución por polialqueno se presenta a continuación.

20 Ejemplo Q-3

[0180] Un aparato apropiado para el mantenimiento del cloro y del cloruro de hidrógeno gaseoso (reactor de vidrio, agitador de vidrio, juntas de PTFE, termopozos de vidrio para termopar) está conectado a lavadores con hidróxido de sodio. El tanque de vidrio se carga con poliisobutileno con bajo contenido de vinilideno de Mn 1000 (PIB, 100 gramos) y se calienta a 110-120 °C. Se hace burbujear cloro (70 gramos) en el reactor en el transcurso de 7 horas. La mezcla de reacción se barre a continuación con nitrógeno a 110-120 °C durante una noche para eliminar HCl.

[0181] El cloruro de PIB resultante se transfiere a un autoclave y el autoclave se sella. Por cada mol (~1030 g) de cloruro de PIB, se añade 1 mol de dimetilamina gaseosa (DMA, 45 g) y se calienta la reacción a 160-170 °C y se mantiene a esta temperatura durante 8 horas, o hasta que ya no se observa bajada de presión. La reacción se enfría a la temperatura ambiente y la presión se relaja. Se añade suficiente disolvente Solvesso™ 150 para tener una solución al 70 % en peso de sustancias activas y se agita la reacción hasta que sea homogénea. La solución de poliisobuteno-dimetilamina (PIB-DMA) resultante se transfiere a una ampolla con bromo y se lava dos veces con una solución de hidróxido de sodio 2 M, para eliminar HCl y NaCl. Después de la separación, el producto se seca sobre MgSO₄ y se filtra a través de una capa de Celite™ (Tierra de diatomeas).

[0182] La solución de PIB-DMA resultante (41 gramos de solución al 70 % de sustancias activas) se carga en un reactor de vidrio y se agita a temperatura ambiente. Se añade sulfato de dimetilo (3,3 gramos) gota a gota en el transcurso de un minuto para dar la sal de amonio cuaternario. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una cobertura de nitrógeno y se muestrea y titula con un indicador verde de bromocresol. El compuesto resultante es un detergente de tipo sal de amonio cuaternario de una amina con sustitución por polialqueno.

45 Sal de Mannich de amonio cuaternario

[0183] En una realización, la sal de amonio cuaternario es el producto de reacción

(i)(c) de un producto de reacción de Mannich y
50 (ii) de un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.

[0184] Los productos de reacción de Mannich adecuados poseen al menos una función amina terciaria y se preparan mediante reacción de un fenol con sustitución por hidrocarburo, de un aldehído y de una amina.

[0185] El sustituyente hidrocarbonado del fenol con sustitución por hidrocarburo puede constar de 10 a 400 átomos de carbono, en otro caso de 30 a 180 átomos de carbono, y aún en otro caso de 10 o 40 a 110 átomos de carbono. Este sustituyente hidrocarbonado puede derivarse de una olefina o de una poliolefina. Como olefinas útiles, se puede citar las alfa-olefinas, tales como 1-deceno, que están disponibles en el mercado. Como poliolefinas

adecuadas, se puede citar las descritas en los párrafos que preceden. El fenol con sustitución por hidrocarburo puede prepararse por alquilación de un fenol con una de estas olefinas o poliolefinas apropiadas, tales como un poliisobutileno o un polipropileno, por medio de procedimientos de alquilación bien conocidos.

5 **[0186]** El aldehído utilizado para formar el detergente de Mannich puede constar de 1 a 10 átomos de carbono, y es generalmente el formaldehído o uno de sus equivalentes reactivos, tales como formalina o paraformaldehído.

[0187] La amina utilizada para formar el detergente de Mannich puede ser una monoamina o una poliamina.
10 Las aminas apropiadas para preparar el producto de reacción de Mannich de la invención son las mismas que las descritas en los párrafos que preceden.

[0188] En una realización, el detergente de Mannich se prepara mediante reacción de un fenol con sustitución por hidrocarburo, de un aldehído y de una amina, como se describe en la patente US 5 697 988.

15 **[0189]** En una realización, el producto de reacción de Mannich se prepara a partir de un alquilfenol derivado de un poliisobutileno, de formaldehído y de una monoamina primaria, de una monoamina secundaria o de una alquilendiamina.

20 **[0190]** En algunas de estas realizaciones, la amina es etilendiamina o dimetilamina. Se encontrarán otros procedimientos de preparación adecuados de productos de reacción de Mannich en las patentes US 5 876 468 y 5 876 468.

[0191] Como se ha indicado anteriormente, puede ser necesario, con algunas de las aminas, hacer
25 reaccionar a continuación el producto de reacción de Mannich con un epóxido o un carbonato, u otro agente de alquilación, para obtener la función amina terciaria.

[0192] Las sales de amonio cuaternario de Mannich de la presente invención se forman por combinación del producto de reacción descrito anteriormente (el producto de reacción de Mannich que consta de al menos una
30 función amina terciaria) con un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria en nitrógeno cuaternario. Agentes de cuaternización adecuados se detallan a continuación. A modo de ejemplo no limitante, una preparación de una sal de amonio cuaternario de Mannich se presenta a continuación.

Ejemplo Q-4

35 **[0193]** Se cargan fenol alquilado (800 g), que en cuanto a tal se prepara a partir de poliisobutileno de Mn 1000, y aceite diluyente SO-44 (240 g) en un reactor de acuerdo con la descripción anterior. Una cobertura de nitrógeno se aplica al tanque y la mezcla se agita a 100 rpm. A esta mezcla, se le añade (gota a gota) formalina (55,9 g) durante 50 minutos. Después de esto, se añade (gota a gota) dimetilamina (DMA, 73,3 g) durante los 50
40 minutos siguientes. La mezcla se calienta a 68 °C y se mantiene durante una hora a esta temperatura. La mezcla se calienta a continuación a 106 °C y se mantiene durante 2 horas más a esta temperatura. La temperatura de la mezcla se lleva a continuación a 130 °C y se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura antes de dejar que la mezcla vuelva a la temperatura ambiente. La mezcla se purifica por destilación al vacío (a 130 °C y -0,9 bares) para eliminar el agua restante eventualmente, para dar una DMA de Mannich.

45 **[0194]** La DMA de Mannich (1700 g) se introduce en un reactor. Se añaden óxido de estireno (263 g), ácido acético (66 g) y metanol (4564 g) al tanque y la mezcla se calienta con agitación a reflujo (~75 °C) durante 6,5 horas bajo una cobertura de nitrógeno. La reacción se purifica por destilación al vacío (a 30 °C y -0,8 bares). El compuesto resultante es un detergente de tipo sal de amonio cuaternario de Mannich.

50

Agente de cuaternización

[0195] Como agentes de cuaternización adecuados para preparar uno cualquiera de los detergentes de tipo sal de amonio cuaternario descritos anteriormente, se pueden citar sulfatos de dialquilo, halogenuros de bencilo,
55 carbonatos con sustitución por hidrocarburo, epóxidos con sustitución por hidrocarburo utilizados en combinación con un ácido, o mezclas de los mismos.

[0196] En una realización, el agente de cuaternización comprende: halogenuros tales como cloruro, yoduro o bromuro; hidróxidos; sulfonatos; sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo; sultonas; fosfatos; alquilfosfatos

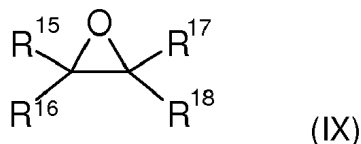
de C₁₋₁₂, di-alquilfosfatos de C₁₋₁₂; boratos; alquilboratos de C₁₋₁₂; nitritos; nitratos; carbonatos, bicarbonatos, alcanatoatos, O,O-di-alquil(de C₁₋₁₂)ditiolfosfatos, o mezclas de los mismos.

5 **[0197]** En una realización, el agente de cuaternización puede ser: un sulfato de dialquilo tal como sulfato de dimetilo, N-óxidos, sultonas tales como la propano- o butano-sultona, halogenuros de alquilo, de acilo o de aralquilo tales como cloruro, bromuro o yoduro de metilo y de etilo o cloruro de bencilo, carbonatos con sustitución por hidrocarbilo (o alquilo), o combinaciones de los mismos. Si el halogenuro de alquilo es cloruro de bencilo, el núcleo aromático está eventualmente también sustituido por grupos alquilo o alquenilo.

10 **[0198]** Los grupos hidrocarbonados (o alquilo) de los carbonatos con sustitución por hidrocarburo pueden contener de 1 a 50, 1 a 20, 1 a 10 o 1 a 5 átomos de carbono por grupo.

15 **[0199]** En una realización, los carbonatos con sustitución por hidrocarburo contienen dos grupos hidrocarbonados que pueden ser idénticos o diferentes. Como ejemplos de carbonatos con sustitución por hidrocarburo apropiados, se puede citar carbonato de dimetilo o de dietilo.

[0200] En otra realización, el agente de cuaternización puede ser un epóxido con sustitución por hidrocarburo, representado por la siguiente fórmula:



20

en la que R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ pueden representar independientemente H o un grupo hidrocarbonado en C₁₋₅₀. Como ejemplos de epóxidos con sustitución por hidrocarburo adecuados, se puede citar: óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estilbena, epóxidos de C₂₋₅₂, o combinaciones de los mismos.

25

[0201] Todos los agentes de cuaternización descritos anteriormente, sean los que sean, concretamente los epóxidos con sustitución por hidrocarburo pueden ser útiles en combinación con un ácido. Como ácidos adecuados, se pueden citar ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, y análogos.

30 **[0202]** Preferentemente, el agente de acilación con sustitución por hidrocarburo es anhídrido pooliisobutileno succínico y el compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensar dicho agente de acilación se selecciona entre dimetilaminopropilamina, N-metil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, dibutilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina, hexametilentetraamina y bis(hexametilen)triamina.

35

Detergente oxigenado

[0203] En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden además un aditivo detergente oxigenado.

40

[0204] El aditivo detergente oxigenado puede comprender un compuesto hidrocarbonado que porta al menos dos sustituyentes que son funciones carboxi en forma de ácidos o al menos una función carboxi en forma de anhídrido.

45 **[0205]** En algunas realizaciones, el aditivo detergente oxigenado es un compuesto hidrocarbonado que porta al menos dos sustituyentes que son funciones carboxi en forma de ácidos o de anhídridos.

[0206] En otras realizaciones, el aditivo detergente oxigenado es un agente de acilación succínico con sustitución por hidrocarburo.

50

[0207] En otras realizaciones, el aditivo detergente oxigenado con sustitución por hidrocarburo es un compuesto ácido dímero.

[0208] En aún otras realizaciones, el aditivo detergente oxigenado con sustitución por hidrocarburo de la

presente invención comprende una combinación de dos o más de dos de los detergentes oxigenados descritos en esta sección.

5 **[0209]** Como aditivo detergente oxigenado con sustitución por hidrocarburo adecuado, se puede citar los ácidos dímeros. Los ácidos dímeros son un tipo de polímero diácido derivado de ácidos grasos y/o de poliolefinas, concretamente los polialquenos descritos en el presente documento, que contienen una función ácido.

10 **[0210]** En algunas realizaciones, el ácido dímero utilizado en la presente invención se deriva de poliolefinas de C₁₀ a C₂₀, de C₁₂ a C₁₈ y/o de C₁₆ a C₁₈.

[0211] Entre estos aditivos detergentes oxigenados con sustitución por hidrocarburo, se puede citar los ácidos, halogenuros, anhídridos succínicos, y sus combinaciones.

15 **[0212]** En algunas realizaciones, los agentes son ácidos o anhídridos, y en otras realizaciones los agentes son anhídridos, y aún en otras realizaciones los agentes son anhídridos hidrolizados. El compuesto hidrocarbonado del aditivo hidrocarburo sustituido y/o el grupo hidrocarbonado primario del agente de acilación succínico con sustitución por hidrocarburo contiene generalmente una media de al menos 8, o 30, o 35 hasta 350, o hasta 200, o hasta 100 átomos de carbono.

20 **[0213]** En una realización, el grupo hidrocarbonado se deriva de un polialqueno.

[0214] Como polialquenos adecuados, se pueden citar homopolímeros e interpolímeros de monómeros de olefinas polimerizables de 2 a 16 o a 6, o a 4 átomos de carbono. Como olefinas y poliolefinas adecuadas, se pueden citar todas las descritas en las secciones que preceden.

25 **[0215]** En algunas realizaciones, la olefina es una monoolefina tal como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno y 1-octeno, o un monómero poliolefínico, tal como un monómero diolefínico, tal como 1,3-butadieno e isopreno.

30 **[0216]** En una realización, el interpolímero es un homopolímero. Un ejemplo de un polímero es un polibuteno. En un caso particular, el 50 % del polibuteno proviene de isobutileno. Los polialquenos se preparan mediante modos operatorios convencionales.

35 **[0217]** En una realización, los grupos hidrocarbonados se derivan de polialquenos cuyo valor de Mn es de al menos 1300, o 1500, o 1600 hasta 5000, o hasta 3000, o hasta 2500, o hasta 2000, o hasta 1800, y la relación Mw/Mn es de 1,5 o 1,8, o 2, o hasta 2,5 a 3,6, o hasta 3,2.

40 **[0218]** En algunas realizaciones, el polialqueno es un poliisobutileno que tiene una masa molecular de 800 a 1200.

45 **[0219]** En otra realización, los agentes de acilación con sustitución por hidrocarburo y/o succínico sustituido se preparan mediante reacción del polialqueno descrito anteriormente con un exceso de anhídrido maleico para dar agentes de acilación succínicos sustituidos en los que el número de grupos succínicos para cada equivalente de peso de grupo sustituyente es de al menos 1,3, o hasta 1,5, o hasta 1,7, o hasta 1,8. El número máximo no superará generalmente 4,5, o hasta 2,5, o hasta 2,1, o hasta 2,0. El polialqueno puede ser, en este contexto, uno cualquiera de los descritos anteriormente.

50 **[0220]** En otra realización, el hidrocarburo y/o el grupo hidrocarbonado contiene una media de 8, o 10, o 12 hasta 40, o hasta 30, o hasta 24, o hasta 20 átomos de carbono.

[0221] En una realización, el grupo hidrocarbonado contiene una media de 16 a 18 átomos de carbono.

55 **[0222]** La olefina, el oligómero de olefina o el polialqueno puede hacerse reaccionar con el reactivo carboxílico de modo que haya al menos un mol de reactivo carboxílico por mol de olefina, de oligómero de olefina o de polialqueno que reacciona.

[0223] Como ejemplos de patentes que describen diversos modos operatorios que permiten preparar agentes de acilación útiles, se pueden citar las patentes US 3 172 892, 3 215 707, 3 219 666, 3 231 587, 3 912 764, 4 110 349 y 4 234 435.

[0224] En algunas realizaciones, los detergentes oxigenados con sustitución por hidrocarburo y/o los agentes de acilación succínicos con sustitución por hidrocarburo contienen una función diácido.

5 **[0225]** En algunas realizaciones, el grupo hidrocarbonado del agente de acilación succínico con sustitución por hidrocarburo se deriva de poliisobutileno y la función diácido del agente se deriva de grupos ácidos carboxílicos, tales como de un ácido succínico con sustitución por hidrocarburo.

[0226] En algunas realizaciones, el agente de acilación con sustitución por hidrocarburo comprende uno o
10 varios grupos anhídrido succínico con sustitución por hidrocarburo.

[0227] En algunas realizaciones, el agente de acilación con sustitución por hidrocarburo comprende uno o varios grupos anhídrido succínico con sustitución por hidrocarburo hidrolizados.

15 **[0228]** En algunas realizaciones, el detergente oxigenado es un compuesto poliisobutileno que consta de un grupo de cabeza anhídrido succínico o ácido succínico.

[0229] El detergente oxigenado puede ser un anhídrido poliisobutileno succínico y/o una versión hidrolizada de éste. La preparación de detergentes oxigenados apropiados se describe en la solicitud de patente internacional
20 WO 2006/063161 A2.

A modo de ejemplo no limitante, las preparaciones de dos detergentes oxigenados se presentan a continuación.

Ejemplo O-1

25 **[0230]** Se carga Glissopal™ 1000 (18,18 kg) en un tanque sellado a 100 °C y se agita. El tanque se calienta a 167 °C y se aplica un vacío. El tanque se presuriza a continuación con una atmósfera de nitrógeno (1 bar) durante lo cual se calienta a 175 °C. Una vez que el producto ha alcanzado 175 °C, se añade anhídrido maleico (2,32 kg) con ayuda de una bomba con jeringa de doble envuelta calefactora (bomba ISCO) en el transcurso de aproximadamente
30 9 horas. La temperatura de reacción se eleva lentamente, durante todo el periodo de la alimentación del anhídrido maleico, de 175 °C para alcanzar 225 °C al final de la carga. La reacción se mantiene a continuación a 225 °C durante otras 10 horas. El anhídrido poliisobutileno succínico (PIBSA) resultante posee una viscosidad cinemática a 100 °C de 570 cSt (mm/s) y un índice de ácido total (TAN) de 127 mg KOH/g.

Ejemplo O-2

35 **[0231]** El PIBSA del ejemplo O-1 (340 g) se carga en un reactor y se mezcla con Pilot™ 900 (60 g). El contenido del tanque se agita a 400 rpm durante 1 hora, a continuación, se calienta a 90 °C. El tanque se carga a continuación con nitrógeno para proporcionar una atmósfera inerte. Se añade agua (5,9 g) a la mezcla en el transcurso de 10 minutos. La mezcla se agita a continuación durante 2 horas. El PIBSA hidrolizado resultante posee
40 un índice de ácido total de 163 mg/KOH y una viscosidad cinemática a 100 °C de 500 mm/s (cSt). El producto formado contiene el 85 % en peso de producto hidrolizado y el 15 % en peso de Pilot® 900. La relación carbonilo/agua es de 0,5/1.

[0232] Cuando las composiciones detergentes de la presente invención contienen a la vez un detergente de
45 tipo sal de amonio cuaternario y un detergente oxigenado, la relación ponderal del detergente de tipo sal de amonio cuaternario respecto al detergente oxigenado puede ser de 1/10 a 10/1, 1/8 a 8/1, 1/1 a 8/1 o 3/1 a 7/1, estando todas las relaciones ponderales calculadas sobre una base sin disolvente. En otras realizaciones, la relación ponderal puede ser de 2/1 a 4/1.

50 **[0233]** Como se entiende en este contexto, la expresión "sustituyente hidrocarbonado" o "grupo hidrocarbonado" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por el experto en la materia. Para ser más precisos, significa un grupo que consta de un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que tiene un carácter principalmente hidrocarbonado. Como ejemplos de grupos hidrocarbonados, se pueden citar:
55 sustituyentes hidrocarbonados, es decir sustituyentes alifáticos (por ejemplo alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo cicloalquilo, cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos con sustitución aromática, alifática y alicíclica, así como los sustituyentes cíclicos en los que el núcleo se completa con otra parte de la molécula (por ejemplo dos sustituyentes forman juntos un núcleo); los sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir los sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no modifican la naturaleza principalmente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo halógeno (más particularmente cloro y flúor), hidroxilo,

alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi); los hetero-sustituyentes, es decir los sustituyentes que, al tiempo que tienen un carácter principalmente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen algo diferente de carbono en un núcleo o una cadena compuesta, por otro lado, por átomos de carbono. Como heteroátomos, se puede citar azufre, oxígeno, nitrógeno, y esto cubre sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no más de dos, preferentemente no más de un, sustituyente no hidrocarbonado estará presente por grupo de 10 átomos de carbono en el grupo hidrocarbonado, y típicamente no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbonado.

[0234] La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de la composición de acuerdo con la invención, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de puesta en contacto y de mezcla de un detergente y de una dispersión de acuerdo con la invención, con lo que se obtiene la composición.

[0235] La composición de la invención, es decir la composición que contiene el aditivo de ácido para la regeneración del FDP en forma de una dispersión de partícula de un compuesto de hierro en forma cristalizada y el detergente, puede obtenerse mezclando la composición detergente y la dispersión mediante cualquier medio convencional que permite la mezcla, obteniéndose esta mezcla generalmente por agitación a una temperatura cercana a la temperatura ambiente (de 15 a 30 °C).

[0236] La relación ponderal entre la dispersión y la composición detergente puede variar mucho en función de diferentes parámetros como las características del motor y de sus equipos concretamente los inyectores de combustible, sus emisiones contaminantes, concretamente la cantidad de hollines emitidos, la arquitectura de la línea de escape y de descontaminación, concretamente la utilización de un FDP o de un filtro catalizado que contiene un catalizador y su proximidad del colector del motor, permitiendo los medios aumentar la temperatura para activar la regeneración o también la zona geográfica en la que el vehículo circulará, definiendo esta última la calidad del combustible que utilizará el vehículo.

[0237] Esta relación ponderal entre la dispersión y la composición detergente puede variar típicamente entre 10/90 y 90/10, en ciertos casos entre 20/80 y 80/20, y en ciertos casos aún más precisos entre 30/70 y 70/30. La relación puede seleccionarse ventajosamente más allá de 50/50 es decir con una mayor proporción de dispersión que de detergente.

[0238] En la composición de la presente invención, el contenido de hierro puede estar comprendido entre el 0,05 % y el 25 %, más particularmente entre el 2 % y el 15 %, estando esta concentración expresada en % en peso de hierro metal con respecto al peso total de la composición.

[0239] Las dispersiones orgánicas de acuerdo con la invención tienen la particularidad, una vez añadidas al combustible, de no reducir de forma consecuyente la estabilidad de dicho combustible, en particular cuando este contiene fracciones poco estables como fracciones de biocombustibles como los ésteres metílicos de aceites vegetales. La estabilidad del combustible puede medirse a través de su resistencia a la oxidación.

[0240] Para ello, se conocen varios tipos de pruebas en la profesión. Se puede citar la prueba basada en la norma NF EN 15751 (combustibles para automóviles - Ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y mezclas con gasóleo - Determinación de la estabilidad a la oxidación por método de oxidación acelerada) que consiste en oxidar el combustible calentado mediante un burbujeo de aire. Los vapores producidos durante el proceso de oxidación se condensan a agua. Un aumento en la conductividad eléctrica de esta agua refleja una solubilización de los compuestos ácidos volátiles formados durante el proceso de oxidación del combustible y, por lo tanto, su oxidación. Esto se denomina tiempo de inducción, tiempo que representa el periodo de calentamiento requerido para ver aparecer un aumento rápido en la conductividad eléctrica. Cuanto mayor es el tiempo de inducción, más resistente es el combustible a la oxidación. Esta prueba también se llama prueba RANCIMAT.

[0241] Otro tipo de prueba consiste en cuantificar mediante dosificación química (tal como de acuerdo con la norma ISO 6619), el aumento de acidez del combustible calentado tras el burbujeo de oxígeno (prueba de envejecimiento EN ISO 12205 (productos petrolíferos - Determinación de la estabilidad a la oxidación de los destilados medios del petróleo (1996))). La evolución de la acidez se expresa en función de la diferencia de acidez o de Δ TAN entre el combustible envejecido y no envejecido. Cuanto más elevado es Δ TAN, más se ha oxidado el combustible.

[0242] La invención también se refiere a un combustible aditivado que comprende un combustible y una composición de acuerdo con la invención.

- 5 **[0243]** La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de un combustible aditivado de acuerdo con la invención, que comprende una etapa de puesta en contacto y de mezcla de un combustible y de una composición de acuerdo con la invención, con lo que se obtiene el combustible aditivado.
- 10 **[0244]** Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse como aditivo de combustible para motores de combustión interna, más particularmente como aditivo de gasóleos para motor diésel u otro motor como ciertos motores de gasolina que emiten hollines o partículas carbonadas, y por ejemplo como aditivos de biocombustibles.
- 15 **[0245]** También pueden utilizarse más generalmente como aditivos de combustión en los combustibles o carburantes líquidos de los generadores de energía tales como motores de combustión interna (motores de explosión), grupos electrógenos, quemadores de fueloil, o propulsores a reacción.
- 20 **[0246]** Los combustibles aditivados de acuerdo con la invención pueden utilizarse en asociación con un FDP que no contiene catalizador, o bien con un FDP que contiene un catalizador, como un CSF.
- [0247]** La naturaleza del catalizador que compone el CSF puede ser de cualquier tipo, concretamente a base de metales preciosos como platino o paladio asociado a diferentes materiales de soporte o aglutinación como alúmina. Materiales reductibles como óxidos a base de tierras raras, como óxido de cerio o los óxidos a base de manganeso también pueden estar asociados.
- 25 **[0248]** Las composiciones de acuerdo con la invención, o *Fuel Borne Catalyst* (FBC), pueden añadirse a los combustibles de acuerdo con cualquier medio conocido por el experto en la materia, como también mediante dispositivo de vectorización incorporado en el vehículo, pero también añadirse directamente en el combustible antes de que éste se introduzca en el vehículo. Este último caso puede utilizarse ventajosamente en el caso de flotas de vehículos equipados con FDP y que disponen de su propia estación de servicio para realizar los llenados con combustible.
- 30 **[0249]** Los dispositivos incorporados en el vehículo pueden ser concretamente dispositivos que comprenden un depósito, que permite embarcar un volumen de la composición de acuerdo con la invención y que permite cubrir cierta autonomía, así como un medio de vectorización de la composición hacia el combustible como una bomba dosificadora que inyecta una cantidad definida de la composición en el depósito de combustible del vehículo y una herramienta de gobierno del medio de vectorización.
- 35 **[0250]** El motor puede estar alimentado de forma continua con un combustible aditivado con FBC, pudiendo ser la concentración estable o variable en el tiempo. El motor también puede estar alimentado, alternativamente, con un combustible aditivado y no aditivado. La cantidad de FBC a añadir al combustible puede variar en gran medida en función de diferentes parámetros como las características del motor y de sus equipos, sus emisiones contaminantes, concretamente la cantidad de hollines emitidos, la arquitectura de la línea de escape y de descontaminación, 40 concretamente la utilización de un FDP o de un CSF que contiene un catalizador y su proximidad al colector del motor, permitiendo los medios aumentar la temperatura para activar la regeneración o también la zona geográfica en la que el vehículo circulará, definiendo esta última la calidad del combustible que utilizará el vehículo.
- 45 **[0251]** El FBC también puede inyectarse en la línea de escape aguas arriba del FDP, preferentemente mediante un medio que permite dispersar al final las partículas en el lecho de hollines. Este caso está particularmente adaptado al caso en el que la regeneración del FDP se realiza mediante inyección directa de combustible en la línea de escape aguas arriba del FDP, ya sea combustible quemado sobre un catalizador de oxidación aguas arriba del FDP o bien mediante un quemador o mediante cualquier otro medio.
- 50 **[0252]** Preferentemente, el combustible comprendido en el combustible aditivado se selecciona entre el grupo constituido por gasóleos y biocombustibles.
- [0253]** Los combustibles apropiados para la preparación de un combustible aditivado de acuerdo con la presente invención comprenden concretamente los combustibles disponibles en el mercado y, en algunas realizaciones, todos los combustibles gasóleos y/o biocombustibles disponibles en el mercado.
- [0254]** Los combustibles gasóleos también pueden denominarse combustibles diésel.

- [0255]** Los biocombustibles también se denominan biocarburantes.
- [0256]** Los combustibles apropiados para la implementación de la presente invención no están demasiado limitados, y son generalmente líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo, de 20 a 30 °C.
- 5 **[0257]** El combustible líquido puede ser un combustible de tipo hidrocarburo, un combustible de tipo diferente de un hidrocarburo, o una de sus mezclas.
- [0258]** El combustible de tipo hidrocarburo puede ser un destilado del petróleo, concretamente una gasolina de acuerdo con la definición dada por la norma ASTM D4814, o un combustible gasóleo, de acuerdo con la definición dada por la norma ASTM D975 o la norma europea EN590+A1.
- 10 **[0259]** En una realización, el combustible líquido es una gasolina, y en otra realización el combustible líquido es una gasolina sin plomo.
- 15 **[0260]** En otra realización, el combustible líquido es un combustible gasóleo.
- [0261]** El combustible de tipo hidrocarburo puede ser un hidrocarburo preparado mediante un procedimiento de transformación de un gas en líquido para incluir, por ejemplo, hidrocarburos preparados mediante un procedimiento tal como el procedimiento de Fischer-Tropsch.
- 20 **[0262]** En algunas realizaciones, el combustible empleado en la presente invención es un combustible gasóleo, un biocombustible gasóleo, o combinaciones de los mismos.
- 25 **[0263]** El combustible de tipo diferente de un hidrocarburo puede ser una composición que contiene átomos de oxígeno, que se denomina a menudo un producto de oxigenación, que comprende un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un nitroalcano, o una de sus mezclas. El combustible de tipo diferente de un hidrocarburo puede comprender por ejemplo metanol, etanol, metil-t-butiléter, metiletilcetona, aceites y/o grasas trans-esterificadas de origen vegetal o animal como éster metílico de colza y éster metílico de soja, y nitrometano.
- 30 **[0264]** Las mezclas de combustibles de tipo hidrocarburo y de tipo diferente de un hidrocarburo pueden comprender, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol, combustible gasóleo y etanol, y combustible gasóleo y un aceite vegetal trans-esterificado como éster metílico de colza y de otros combustibles bio-derivados.
- 35 **[0265]** En una realización, el combustible líquido es una emulsión de agua en un combustible de tipo hidrocarburo, un combustible de tipo diferente de un hidrocarburo, o una de sus mezclas.
- [0266]** En varias realizaciones de esta invención, el combustible líquido puede tener un contenido de azufre, sobre una base ponderal, que es de 5000 ppm o menos, de 1000 ppm o menos, de 300 ppm o menos, de 200 ppm o menos, de 30 ppm o menos, o de 10 ppm o menos.
- 40 **[0267]** El combustible líquido de la invención está presente en un combustible aditivado de acuerdo con la invención en cantidad preponderante, es decir generalmente superior al 95 % en peso, y en otras realizaciones está presente en cantidad superior al 97 % en peso, superior al 99,5 % en peso, o superior al 99,9 % en peso.
- 45 **[0268]** Los combustibles apropiados para la implementación de la presente invención comprenden eventualmente uno o varios aditivos de rendimiento suplementarios, disolventes o diluyentes. Estos aditivos de rendimiento pueden ser de cualquier tipo y permiten por ejemplo la mejora de la distribución del combustible en el motor y/o la mejora de las prestaciones del funcionamiento del motor y/o la mejora de la estabilidad del funcionamiento del motor.
- 50 **[0269]** Se pueden citar a modo de ejemplo sin ser limitantes antioxidantes como fenol con impedimento estérico, aditivos detergentes y/o dispersantes como detergentes nitrogenados o succinimidas o también agentes que mejoran el flujo en frío tal como un copolímero de anhídrido maleico y de estireno esterificado.
- 55 **[0270]** Las composiciones de la presente invención pueden comprender además uno o varios aditivos de rendimiento suplementarios, disolventes o diluyentes.
- [0271]** Los aditivos de rendimiento suplementarios pueden comprender: un antioxidante tal como un fenol con

impedimento estérico o uno de sus derivados y/o una diarilamina o uno de sus derivados; un inhibidor de la corrosión; y/o un aditivo detergente/dispersante, diferente del aditivo para combustible de la presente invención, tal como una polieteteramina o un detergente nitrogenado, concretamente, aunque sin limitación, detergentes/dispersantes PIB-amina y detergentes/dispersantes succinimida.

5

[0272] Los aditivos de rendimiento suplementarios también pueden cubrir: un agente que mejora el flujo en frío tal como un copolímero de anhídrido maleico y de estireno esterificado y/o un copolímero de etileno y de acetato de vinilo; un inhibidor de espuma y/o un agente antiespumante tal como un aceite de silicona; un desemulsionante tal como un alcohol polialcoxilado; un agente de untuosidad tal como un ácido graso carboxílico; un desactivador de metales tal como un triazol aromático o uno de sus derivados, concretamente, aunque sin limitación, benzotriazol; y/o un aditivo contra la recesión de los asientos de válvula tal como una sal sulfosuccinato de metal alcalino.

10

[0273] La cantidad total combinada de los compuestos aditivos de rendimiento suplementarios presentes, sobre una base sin disolvente/aceite, puede escalonarse del 0 o el 0,01 % en peso al 65, 50, incluso 25 % en peso, o del 0,01 % en peso al 20 % en peso de la composición. Incluso si uno o varios de los otros aditivos de rendimiento pueden estar presentes, es habitual que los otros aditivos de rendimiento estén presentes en diferentes cantidades unos con respecto a otros.

15

[0274] La invención también se refiere a un método de implementación de un motor de combustión interna que comprende una etapa de suministro a dicho motor de un combustible y de una composición de acuerdo con la invención.

20

[0275] En una realización, la composición de la invención se combina con el combustible mediante adición directa y el combustible aditivado se utiliza para hacer funcionar un motor equipado con un sistema de escape con un FDP o un CSF.

25

[0276] El combustible aditivado que contiene la composición de la invención puede estar contenido en un depósito de combustible, transmitido al motor donde es quemado, y las partículas de óxido de hierro reducen la temperatura de oxidación de los hollines recogidos en el FDP.

30

[0277] En otra realización, se recurre al modo operatorio anterior, salvo que la composición de la invención se mantiene al borde del aparato movido por el motor (por ejemplo, un automóvil, un autobús, un camión, etc.) en un depósito de composición separado del combustible. En estas realizaciones, la composición se combina o se mezcla con el combustible durante el funcionamiento del motor. Como otras técnicas, también se puede añadir la composición de la invención al combustible y/o al depósito de combustible, o a nivel de los depósitos de combustible antes de llenar el depósito del vehículo motorizado.

35

[0278] La composición de la invención puede añadirse al combustible en una cantidad tal que el contenido másico de hierro en el combustible aditivado esté comprendido entre 1 ppm y 50 ppm, más particularmente entre 2 ppm y 20 ppm, de hierro metal con respecto a la masa total del combustible.

40

[0279] Cuando la invención se utiliza como composición de combustible líquido para un motor de combustión interna, motores de combustión interna apropiados cubren los motores de encendido por chispa y los motores de encendido por compresión; los ciclos de 2 tiempos o de 4 tiempos; un combustible líquido obtenido por inyección directa, inyección indirecta, inyección por surtidor y carburador; los sistemas habituales de inyector con rail y de inyector-bomba; los motores para vehículos ligeros (por ejemplo turismo) y vehículos pesados (por ejemplo, camión comercial); y los motores que funcionan con combustibles de tipo hidrocarburo y de tipo diferente de un hidrocarburo y mezclas de los mismos. Los motores pueden formar parte de sistemas con emisión integrada que contienen elementos como los sistemas EGR; un postratamiento incluyendo un catalizador de triple vía, un catalizador de oxidación, absorbedores de NOx y catalizadores, trampas de partículas catalizadas y no catalizadas; una distribución variable; y una sincronización de la inyección y una configuración del caudal.

45

[0280] Se sabe que ciertos de los productos descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los constituyentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Los productos formados de este modo, concretamente los productos formados con ayuda de la composición de la presente invención en su utilización prevista pueden no describirse fácilmente. No obstante, todas estas variantes y todos estos productos de reacción entran en el marco de la presente invención; la presente invención cubre la composición preparada mediante mezcla de los constituyentes descritos anteriormente.

50

EJEMPLOS**Ejemplo 1: Preparación de las dispersiones****5 Dispersión 1A**Preparación de la solución de precursores de hierro

[0281] Se prepara un litro de solución de la siguiente manera: 576 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se mezclan con 99,4 g de FeCl_2 , 4 H_2O . La mezcla se completa con agua destilada para obtener un litro de solución. La concentración final de esta solución de precursores de hierro es de $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de Fe.

Preparación de la solución de sosa

[0282] Una solución de NaOH a 6 mol.l^{-1} se prepara de la siguiente manera: 240 g de pastillas de sosa se diluyen en agua destilada para obtener un litro de solución.

[0283] En un reactor de un litro equipado con un sistema de agitación, se introduce un fondo de tanque compuesto por 400 ml de solución de nitrato de sodio NaNO_3 a 3 mol.l^{-1} . El pH de la solución se ajusta a 11 con ayuda de varias gotas de sosa a 6 mol.l^{-1} . La formación del precipitado se realiza mediante adición simultánea de la solución de precursores de hierro y de la solución de sosa preparadas anteriormente. Los caudales de introducción de estos dos reactivos se ajustan de modo que el pH se mantenga constante e igual a 11 a temperatura ambiente.

[0284] 823,8 g de la solución obtenida por precipitación (es decir 21,75 g de un equivalente Fe_2O_3 o también 0,27 moles de Fe) previamente neutralizada, se redispersan en una solución que contiene 24,1 g de ácido isosteárico (Prisorine 3501 suministrado por Croda) y 106,4 g de Isopar L. La suspensión se introduce en un reactor de doble envuelta equipado con un baño termostático y provisto de un agitador. El conjunto de reacción se lleva a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

[0285] Después de la refrigeración, se transfiere la mezcla a una probeta. Se observa una desmezcla y se recoge una fase acuosa de 500 ml y una fase orgánica de 100 ml.

[0286] Esta dispersión orgánica posee un contenido máscico de hierro del 10 %, expresado en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión recogida. El contenido de hierro se determina por análisis por fluorescencia X directamente en la dispersión. Esta misma técnica se utiliza en lo sucesivo en los ejemplos para controlar el contenido de hierro.

Dispersión 1BPreparación de la solución de precursores de hierro

[0287] Se prepara un litro de solución de la siguiente manera: 576 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se mezclan con 99,4 g de FeCl_2 , 4 H_2O . La mezcla se completa con agua destilada para obtener un litro de solución. La concentración final de esta solución de precursores de hierro es de $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de Fe.

Preparación de la solución de sosa

[0288] Una solución de NaOH a 6 mol.l^{-1} se prepara de la siguiente manera: 240 g de pastillas de sosa se diluyen en agua destilada para obtener un litro de solución.

[0289] En un reactor de un litro equipado con un sistema de agitación, se introduce un fondo de tanque compuesto por 400 ml de solución de nitrato de sodio NaNO_3 a 3 mol.l^{-1} . El pH de la solución se ajusta a 13 con ayuda de varias gotas de sosa a 6 mol.l^{-1} . La formación del precipitado se realiza mediante adición simultánea de la solución de precursores de hierro y de la solución de sosa preparadas anteriormente. Los caudales de introducción de estos dos reactivos se ajustan de modo que el pH se mantenga constante e igual a 13 a temperatura ambiente.

[0290] 823,8 g de la solución obtenida por precipitación (es decir 21,75 g de un equivalente Fe_2O_3 o también 0,27 moles de Fe) previamente neutralizada, se redispersan en una solución que contiene 24,1 g de ácido isosteárico (Prisorine 3501, fracción suministrada por Croda) y 106,4 g de Isopar L. La suspensión se introduce en

un reactor de doble envuelta equipado con un baño termostático y provisto de un agitador. El conjunto de reacción se lleva a 90 °C durante 4 h.

5 **[0291]** Después de la refrigeración, se transfiere la mezcla a una probeta. Se observa una desmezcla y se recoge una fase acuosa de 500 ml y una fase orgánica de 100 ml.

[0292] Esta dispersión orgánica posee un contenido másico de hierro del 10 %, expresado en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión recogida.

10 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

[0293] El análisis por DRX de las dispersiones del ejemplo 1 se realizó de acuerdo con las indicaciones dadas en la descripción.

15 **[0294]** Se constata que los picos de los difractogramas de la dispersión 1A y de la dispersión 1B corresponden bien a los picos de difracción DRX característicos de la fase cristalizada magnetita y/o maghemita (ficha ICDD 01-088-0315).

20 **[0295]** El cálculo del tamaño de cristalitas siguiendo el método presentado anteriormente conduce a tamaños de cristalitas respectivamente de 9 nm para la dispersión 1A y de 4 nm para la dispersión 1B.

Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)

25 **[0296]** El análisis por MET se realizó de acuerdo con las indicaciones dadas en la descripción.

[0297] Las características que surgen de este recuento en MET: porcentaje de partículas inferiores a 7 nm, ϕ_{50} , índice de polidispersidad P_n tal como se definen en la descripción se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Caracterización por MET de las dispersiones del ejemplo 1

	% de partículas < 7 nm	ϕ_{50} (nm)	P_n
Dispersión 1A	72 %	5,7 nm	0,35
Dispersión 1B	95 %	3,8 nm	0,35

30

Caracterización por Difusión dinámica de la luz (DDL)

[0298] El análisis por DDL se realizó de acuerdo con las indicaciones dadas en la descripción. Los diámetros hidrodinámicos medios D_h en intensidad se notifican en la tabla 2.

35

Tabla 2: caracterización por DDL de las dispersiones del ejemplo 1

	D_h (nm)
Dispersión 1A	22
Dispersión 1B	11,6

Ejemplo 2: Preparación de las composiciones detergentes

40 **Ejemplo 2A**

[0299] Se prepara una composición detergente, constituida por una sal de amonio cuaternario de succinimida derivado de succinimida de dimetilaminopropilamina, de alcohol 2-etilhexílico y de ácido acético, y se somete a una cuaternización con óxido de propileno y se prepara mediante un procedimiento esencialmente semejante al descrito en el ejemplo Q-1 anteriormente.

45

Ejemplo 2B

50 **[0300]** Se prepara una composición detergente mezclando 50 partes en peso de la sal de amonio cuaternario de succinimida del ejemplo 2A con 18 partes en peso de un detergente oxigenado, estando todas las partes en peso calculadas sobre una base sin disolvente. La mezcla de los constituyentes se efectúa en las condiciones ambiente. El detergente oxigenado es un anhídrido pooliisobutileno succínico derivado de poliisobutileno con fuerte contenido

de vinilideno de masa molecular media en número igual a 1000 y de anhídrido maleico y se prepara mediante un procedimiento esencialmente semejante al descrito en el ejemplo O-1.

Ejemplo 2C

5 **[0301]** Se prepara una composición detergente de acuerdo con los modos operatorios del ejemplo 2B, salvo que se utilizan 35 partes en peso de la sal de amonio cuaternario de succinimida con 9 partes en peso del detergente oxigenado, estando todas las partes en peso calculadas sobre una base sin disolvente.

10 **Ejemplo 2D**

[0302] Se prepara una composición detergente de acuerdo con los modos operatorios del ejemplo 2B, salvo que el detergente oxigenado se hidroliza mediante reacción con agua, para formar un ácido poliisobutileno succínico preparado mediante un procedimiento esencialmente semejante al descrito en el ejemplo O-2.

15 **Ejemplo 2E**

20 **[0303]** Se prepara una composición detergente de acuerdo con los modos operatorios del ejemplo 2A, salvo que la sal de amonio cuaternario de succinimida se deriva de succinimida de dimetilaminopropilamina y de sulfato de dimetilo y se prepara mediante un procedimiento esencialmente semejante al descrito en el ejemplo Q-2, salvo que más disolvente está presente para dar una mezcla que tiene un nivel de sustancias activas del 65 % en peso en un disolvente nafta de petróleo.

Ejemplo 2F

25 **[0304]** Se prepara una composición detergente de acuerdo con los modos operatorios del ejemplo 2C, salvo que el detergente oxigenado se hidroliza mediante reacción con agua, para formar un ácido poliisobutileno succínico preparado mediante un procedimiento esencialmente semejante al descrito en el ejemplo O-2.

30 **Ejemplo 3: Preparación de las composiciones de aditivos de combustible**

[0305] Ocho composiciones de aditivo de combustible (3A a 3I) que consisten en mezclas de las dispersiones 1A o 1B del ejemplo 1 y de los detergentes de los ejemplos 2A o 2F se preparan mezclando a temperatura ambiente cada líquido en proporciones controladas.

35 **[0306]** De este modo, 42,78 g de la dispersión 1A se mezclan con 32,08 g del detergente del ejemplo 2F y 25,13 gramos de disolvente, siendo dicho disolvente una mezcla de ISOPAR y de 2-etilhexanol. La mezcla se mantiene con agitación a 120 revoluciones por minuto. La agitación de la mezcla se mantiene durante 30 minutos y la calidad de la mezcla se controla mediante la medida del contenido de hierro en la parte alta y la parte baja del líquido obtenido.

[0307] Al final de los 30 minutos de agitación, el contenido de hierro en la parte alta y la parte baja del líquido es idéntica. Esta composición de aditivo, denominada en lo sucesivo composición 3B, contiene el 4,3 % en peso de hierro metal.

45 **[0308]** Las otras composiciones se preparan de la misma manera utilizando cantidades controladas de las dispersiones 1A o 1B, de los detergentes del ejemplo 2A o 2F y de disolvente eventual.

50 **[0309]** La tabla 3 muestra las cantidades de cada componente para las diferentes composiciones, así como su contenido de hierro.

Tabla 3: composición de los aditivos y contenido de hierro

composición	dispersión (g)		detergente (g)		Disolvente (g)	% másico de Fe
	Ejemplo 1A	Ejemplo 1B	Ejemplo 2A	Ejemplo 2F		
3A	100	-	-	-		10,0
3B	42,78	-	-	32,08	25,13	4,3
3C	53,50	-	-	26,03	20,47	5,4
3D	64,88	-	-	19,72	15,40	6,5

3E	-	42,84	-	32,12	25,03	4,3
3F	-	53,50	-	26,03	20,47	5,4
3G	-	65,29	-	19,72	15,30	6,5
3H	-	64,07	35,93		-	6,4
3I	-	73,27	26,73	-	-	7,3

Ejemplo 4: estabilidad de las composiciones en un combustible gasóleo

[0310] Se prepara un combustible aditivado para medir la estabilidad de las composiciones de acuerdo con la invención con dicho combustible. Para ello, se añade al combustible cierta cantidad de composición para alcanzar una concentración máscica de 7 ppm de hierro metal en el combustible. A continuación, se calienta de forma continua el combustible aditivado a 70 °C y se cuantifica el periodo de estabilidad de la composición de aditivo.

[0311] La composición de aditivo se considera estable cuando el contenido de hierro en el combustible no ha disminuido más de un 10 %.

[0312] El combustible utilizado en este contexto es un combustible que contiene aproximadamente un 11 % máscico de biocombustible (éster metílico de ácido graso o EMAG) (tabla 4).

15

Tabla 4: Características principales del combustible B10

Combustible composición		B10
Aromático	% masa	24
Poli-aromático	% masa	4
EMAG	% volumen/volumen	10,8
Azufre	mg/kg	5
Residuo de carbono (en el residuo de 10 % de destilación)	% masa/% masa	< 0,2
Cobre	mg/kg	0
Zinc	mg/kg	0

[0313] Una cantidad precisa de cada una de las composiciones de aditivo se añade a 250 ml de combustible para obtener, después de la homogeneización, 7 ppm de hierro metal en el combustible y presencia eventual de una o varias moléculas detergentes de acuerdo con la composición añadida:

20

- * composición 3A: 14,8 mg
- * composición 3B: 25,9 mg
- * composición 3C: 22,0 mg
- * composición 3D: 19,3 mg
- * composición 3E: 25,9 mg
- * composición 3F: 22,0 mg
- * composición 3G: 19,2 mg
- * composición 3H: 23,1 mg
- * composición 3I: 20,2 mg.

30

[0314] La evolución del contenido de hierro en el combustible se cuantifica por medio de una extracción regular de un volumen de 20 ml de combustible en la parte superior del combustible. Este volumen, una vez filtrado a 0,2 µm, se analiza por Fluorescencia X para determinar el contenido de hierro.

35

Tabla 5: estabilidad en el combustible a 70 °C (en días)

Combustible aditivado	Estabilidad en el combustible
composición 3A	1
composición 3B	> 50*
composición 3C	> 50*
composición 3D	> 50*
composición 3E	> 50*
composición 3F	> 50*
composición 3G	> 50*

composición 3H	> 50*
composición 3I	> 50*
* « > x » significa que la prueba se ha detenido voluntariamente al cabo de x días a 70 °C, sin observar en x días de evolución significativa del % de Fe	

[0315] Se constata (tabla 5) que las composiciones 3B a 3I de acuerdo con la invención presentan una estabilidad claramente aumentada con respecto a la composición 3A sin detergente, ya que no se mide ninguna disminución del contenido de hierro después de 50 días de calentamiento continuo a 70 °C de los combustibles aditivados. La estabilidad de las composiciones de acuerdo con la invención es, por lo tanto, superior a 50 días a 70 °C.

Ejemplo 5: Compatibilidad del combustible y de las composiciones de aditivo

10 [0316] La compatibilidad del combustible de tipo B10 utilizado en el ejemplo 4 se mide con adición de las composiciones de aditivo del ejemplo 3 (3A, 3B, 3C, 3D, 3E, 3F y 3G).

[0317] Para ello, se añade al combustible cierta cantidad de dispersión para alcanzar una concentración másica de 7 ppm de hierro metal en el combustible, de acuerdo con el mismo protocolo que el descrito en el ejemplo 4.

[0318] La compatibilidad del combustible se evaluó utilizando la norma NF EN 15751 (Combustibles para automóviles - Ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y mezclas con gasóleo - Determinación de la estabilidad a la oxidación mediante método de oxidación acelerado).

20 [0319] Para esta prueba, un flujo de aire seco (10 l/h) bulle en 7,5 g del combustible calentado a 110 °C. Los vapores producidos durante el proceso de oxidación son arrastrados por el aire a una célula que contiene agua desmineralizada y un electrodo que mide la conductividad del agua. Este electrodo está conectado a un sistema de medida y de registro. Este sistema indica el fin del periodo de inducción cuando la conductividad del agua aumenta rápidamente. Este aumento rápido de la conductividad está causado por la solubilización en agua de los ácidos carboxílicos volátiles formados durante el proceso de oxidación del combustible.

30 [0320] La tabla 6 muestra que en presencia de las composiciones que contienen un detergente que contiene al menos una sal de amonio cuaternario (composiciones 3B a 3I), el tiempo de inducción del combustible aditivado es más elevado que para el combustible aditivado de la composición 3A solo (que no contiene detergente de tipo amonio cuaternario), lo que se traduce en una menor oxidación del combustible y, de este modo, una mejor compatibilidad.

Tabla 6: tiempo de inducción del combustible con y sin FBC

	Tiempo de inducción (h)
composición 3A	35,6
composición 3B	42,2
composición 3C	40,9
composición 3D	39,8
composición 3E	41,7
composición 3F	39,8
composición 3G	37,9
composición 3H	37,4
composición 3I	36,7

35 **Ejemplo 6: prueba de motor de regeneración de un filtro de partículas**

40 [0321] La eficacia de las dispersiones descritas en los ejemplos anteriores para regenerar un filtro de partículas (FDP) se midió a través de ensayos de motor de regeneración de FDP. Para ello, se utilizó un motor diésel suministrado por el grupo Volkswagen (4 cilindros, 2 litros, turbocompresor con refrigeración de aire, 81 kW) en un banco de ensayo de motor.

[0322] La línea de escape montada aguas abajo es una línea comercial compuesta por un catalizador de oxidación que contiene un revestimiento fino (*washcoat*) a base de platino y de alúmina seguido de un FDP de

carburo de silicio (FDP: volumen total 2,52 L, diámetro 5,66 pulgadas, longitud 5,87 pulgadas).

[0323] El combustible utilizado es un combustible comercial que responde a la norma EN590 DIN 51628 que contiene menos de 10 ppm de azufre y que contiene el 7 % en volumen de EMAG.

5

[0324] Para estas pruebas, el combustible está aditivado con las diferentes composiciones 3B y 3E del ejemplo 3. El contenido de composición añadido se ajusta para añadir al combustible una cantidad de composición correspondiente a 7 ppm de peso (composición 3B) o 5 ppm de peso (composición 3E) de hierro expresado en forma de hierro metal con respecto a la masa total de combustible. A modo de comparación, se realizó un tercer ensayo con el mismo combustible, pero sin aditivar con composición.

10

[0325] El ensayo se realiza en dos etapas sucesivas: una etapa de carga del FDP, seguida de una etapa de regeneración de éste. Las condiciones de estas dos etapas son rigurosamente idénticas para las tres pruebas, dejando aparte el combustible utilizado (aditivado o no).

15

[0326] La fase de carga se efectúa haciendo funcionar el motor a un régimen de 3000 rpm (trm) y utilizando un par de 45 Nm durante aproximadamente 6 horas. Esta fase de carga se detiene cuando 12 g de fases particulares se cargan en el FDP. Durante esta fase la temperatura de los gases aguas arriba del FDP es de 230 a 235 °C. En estas condiciones las emisiones de partículas son de aproximadamente 2 g/h.

20

[0327] Después de esta fase de carga, el FDP se desmonta y se pesa para controlar la masa de partículas cargadas durante esta fase (cantidad de fase particular en el FDP después de la carga de la tabla 7).

[0328] El FDP se vuelve a montar a continuación en el banco y se recalienta mediante el motor que se pone 30 minutos en las condiciones de funcionamiento de la carga (3000 trm/45 Nm).

25

[0329] Las condiciones del motor se modifican a continuación (par 80 Nm/2000 trm) y se solicita una post-inyección a la unidad electrónica central del motor (ECU), lo que permite montar la temperatura aguas arriba del FDP a 450 °C e iniciar la regeneración del FDP. Estas condiciones se mantienen durante 35 minutos (2100 segundos), contándose este tiempo a partir del inicio de la post-inyección.

30

[0330] La eficacia de regeneración del FDP se mide a través de dos parámetros:

- el % de hollines quemados, que corresponde a la tasa de combustión de los hollines calculado en cada instante t en función de la reducción de la pérdida de carga $\Delta P(t)$:

35

$$\% \text{ de hollines quemados} = \frac{\Delta P(\text{inicio de regeneración}) - \Delta P(t)}{\Delta P(\text{inicio de regeneración})} \times 100$$

100 % de hollines quemados que corresponden a la estabilización de la pérdida de carga a nivel más bajo observado en estas condiciones con un FDP que no contiene hollines. En el caso de las pruebas llevadas a cabo con el combustible aditivado, la pérdida de carga se estabiliza antes del fin del ensayo de regeneración, lo que permite calcular este criterio. En el caso del ensayo con el combustible no aditivado, la pérdida de carga sigue siendo elevada y no estabilizada, lo que no permite calcular este criterio.

40

45 - la masa de partículas quemadas durante la regeneración, calculada a partir de los pesajes del FDP antes de la carga, después de la carga y al final de la regeneración.

[0331] De manera general, cuantos más de estos parámetros se elevan, más eficaz es la regeneración.

50 **[0332]** Los resultados se agrupan en la tabla 7.

Tabla 7

Presencia de un aditivo en el combustible	ninguno	3B	3E
Contenido de hierro en el combustible (Fe ppm de peso)	0	7	5
Cantidad de fase particulada en el FDP después de la carga (g)	12,2	12,4	12,0
Cantidad de hierro en el FDP resultante del aditivo (g)*	0	0,18	0,12

Partículas quemadas durante la regeneración (35 minutos) (g)	2,2	12,0	11,5
Partículas quemadas durante la regeneración (35 minutos) (%)	18	97	96
Pérdida de carga al inicio de la regeneración (mbares)	87,1	82,1	85,9
Pérdida de carga al cabo de 35 minutos a 450 °C (mbares)	65,6	30,4	30,3
% hollines quemados después de 5 minutos de regeneración	-	43,4	45,9
% hollines quemados después de 10 minutos de regeneración	-	82,8	83,7
% hollines quemados después de 15 minutos de regeneración	-	95,3	95,0
% hollines quemados después de 20 minutos de regeneración	-	98,7	98,1
% hollines quemados después de 35 minutos de regeneración	-	100	100
* calculado considerando una carga del FDP durante 6 horas con un consumo de combustible de 4 kg/h			

[0333] Se constata que la presencia de un aditivo en el combustible permite obtener la regeneración de FDP a 450 °C ya que del 96 al 97 % de los hollines se queman al cabo de 35 minutos a 450 °C mientras que en ausencia de aditivo solamente el 18 % de los hollines se queman. Lo mismo ocurre si se observa la pérdida de carga en el FDP que se reduce más ampliamente en presencia de aditivo: cae en los dos casos de aproximadamente 83 - 86 mbares a aproximadamente 30 mbares, mientras que sin aditivo la pérdida de carga al cabo de 35 minutos a 450 °C sigue siendo superior a 65 mbares que reflejan una regeneración no completa.

[0334] Cuando se compara las composiciones 3B y 3E, se constata que estas dos composiciones conducen a cinéticas de combustión cercanas si se observa la evolución de la pérdida de carga a diferentes tiempos a través del cálculo del % de hollines quemados (5, 10, 15, 20 o 35 minutos) de la regeneración a 450 °C. Sin embargo, esta eficacia se obtiene con una cantidad más baja de aditivo (en este caso 5 ppm de hierro metal) para el aditivo preparado a partir de la dispersión que contiene cristallitos de tipo magnetita y/o maghemita de menor tamaño (en este caso 4 nm para la composición 3E). Cuando el tamaño de los cristallitos es de 9 nm (composición 3B) la cantidad a introducir corresponde a un contenido de hierro metal de 7 ppm en peso.

[0335] El conjunto de los ejemplos ilustra que las composiciones que contienen cristallitos de tipo magnetita y/o maghemita de pequeño tamaño (típicamente 4 nm) pueden ser muy eficaces a baja dosificación al tiempo que no degradan de forma notable el combustible.

20

REIVINDICACIONES

1. Composición de aditivo de combustible para motores de combustión interna que comprende una dispersión y un detergente que comprende una sal de amonio cuaternario, comprendiendo dicha dispersión:
- 5
- una fase orgánica;
 - al menos un agente anfífilo, y
 - objetos sólidos dispersados en la fase orgánica, en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales como dichas partículas presentan un
- 10 tamaño medio \overline{D}_{DRX} inferior o igual a 8 nm medido por difracción de rayos X.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un aditivo detergente oxigenado.
- 15 3. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la sal de amonio cuaternario comprende el producto de reacción:
- (i) de al menos un compuesto que puede comprender:
- (a) el producto de condensación de un agente de acilación con sustitución por hidrocarburo y de un compuesto que
- 20 consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensar el agente de acilación, poseyendo el producto de condensación al menos una función amina terciaria;
- (b) una amina con sustitución por polialqueno que consta de al menos una función amina terciaria; y
- (c) un producto de reacción de Mannich que consta de al menos una función amina terciaria, estando el producto de
- reacción de Mannich derivado de un fenol con sustitución por hidrocarburo, de un aldehído y de una amina; y
- 25 (ii) de un agente de cuaternización apropiado para convertir la función amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.
4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la sal de amonio cuaternario comprende el producto de la reacción:
- 30
- (i) del producto de condensación de un agente de acilación con sustitución por hidrocarburo y de un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensar el agente de acilación, poseyendo el producto de condensación al menos una función amina terciaria; y
- (ii) de un agente de cuaternización que comprende sulfatos de dialquilo, halogenuros de bencilo, carbonatos con
- 35 sustitución por hidrocarburo; epóxidos con sustitución por hidrocarburo en combinación con un ácido o mezclas de los mismos.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el agente de acilación con sustitución por hidrocarburo es anhídrido poliisobutileno succínico y el compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de
- 40 nitrógeno capaz de condensar dicho agente de acilación se selecciona entre dimetilaminopropilamina, N-metil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, dibutilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina, hexametilentetraamina y bis(hexametil)triamina.
- 45 6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que el aditivo detergente oxigenado es un compuesto poliisobutileno que consta de un grupo de cabeza anhídrido succínico o ácido succínico.
7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fase
- 50 orgánica de la dispersión es a base de un hidrocarburo apolar.
8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente anfífilo es un ácido carboxílico que consta generalmente de 10 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 25 átomos de carbono.
- 55 9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos el 80 % en número de las partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 12 nm medido por microscopía de transmisión, más particularmente inferior o igual a 8 nm.

10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas poseen un diámetro mediano ϕ_{50} comprendido preferentemente entre 3 nm y 12 nm, y más particularmente entre 4 nm y 10 nm.
- 5 11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los objetos sólidos de la invención presentan un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 50 nm, preferentemente inferior o igual a 30 nm, preferentemente inferior o igual a 20 nm, ventajosamente inferior o igual a 16 nm, medido por difusión dinámica de la luz.
- 10 12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación molar entre el número de moles de agente anfífilo y el número de moles de hierro está comprendido entre 0,2 y 1, preferentemente comprendido entre 0,2 y 0,8.
- 15 13. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de hierro está comprendido entre el 0,05 % y el 25 %, más particularmente entre el 2 % y el 15%, estando esta concentración expresada en % en peso de hierro metal con respecto al peso total de dicha composición.
14. Utilización de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, como
20 aditivo de combustible para motores de combustión interna, concretamente para ayudar a la regeneración del FDP.
15. Procedimiento de preparación de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende una etapa de puesta en contacto y de mezcla de un detergente que
25 comprende una sal de amonio cuaternario y de una dispersión definida de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, con lo que se obtiene dicha composición.
16. Combustible aditivado que comprende un combustible y una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 30 17. Combustible aditivado de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el combustible se selecciona entre el grupo constituido por gasóleos y biocombustibles.
18. Combustible aditivado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 o 17, en el que el
35 contenido másico de hierro está comprendido entre 1 y 50 ppm, y preferentemente de 2 a 20 ppm de hierro metal con respecto a la masa total del combustible.
19. Método de implementación de un motor de combustión interna que comprende una etapa de suministro a dicho motor de un combustible y de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.